

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН**

На правах рукописи

Мушников Пётр Николаевич

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И УРАНА
С РАСПЛАВОМ LiF-NaF-KF**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Юрий Павлович Зайков

Екатеринбург 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Методическая часть.....	10
1.1 Методика проведения анализов.....	10
1.1.1 Отбор проб.....	10
1.1.2 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.....	11
1.1.3 Рентгенофазовый анализ.....	11
1.1.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	12
1.1.5 Метод восстановительного плавления.....	13
1.1.6 Метод ИК спектроскопии.....	13
1.1.7 Метод Рамановской спектроскопии.....	14
1.2 Подготовка исходных веществ.....	14
1.2.1 Синтез эвтектического расплава LiF-NaF-KF.....	15
1.2.2 Синтез фторидов РЗМ.....	23
1.2.3 Подготовка тетрафторида урана.....	26
Глава 2. Очистка расплава LiF-NaF-KF.....	29
2.1 Литературный обзор.....	29
2.2 Очистка расплава.....	33
2.2.1 Очистка расплава методом зонной плавки.....	33
2.2.2 Очистка методом электролиза.....	36
2.3 Метод определения концентрации кислородных примесей с использованием квадратноволновой вольтамперометрии.....	44
2.4 Апробация метода определения концентрации кислородных примесей с использованием квадратноволновой вольтамперометрии.....	54
Глава 3. Растворимость фторидов РЗМ и урана в расплаве LiF-NaF-KF.....	57
3.1 Литературный обзор.....	57
3.2 Методики термического анализа.....	59
3.2.1 Метод термического анализа кривых охлаждения.....	60
3.2.2 Метод ДСК.....	64
3.2.3 Визуально-политермический метод.....	65
3.3 Изучение растворимости фторидов РЗМ и урана в расплаве LiF-NaF-KF.....	66
3.3.1 Растворимость NdF ₃	66
3.3.2 Растворимость CeF ₃	72
3.3.3 Растворимость LaF ₃	75
3.3.4 Растворимость UF ₄	77

3.3.5 Растворимость смеси CeF_3-NdF_3	82
3.3.6 Растворимость смеси $CeF_3-NdF_3-UF_4$	83
Глава 4. Взаимодействие расплава $LiF-NaF-KF$, содержащего фториды РЗМ и урана, с оксидом лития и компонентами воздуха.....	86
4.1 Литературный обзор.....	86
4.2 Взаимодействие расплавов с компонентами воздуха.....	88
4.2.1 $LiF-NaF-KF$	88
4.2.2 $LiF-NaF-KF-NdF_3$	91
4.2.3 $LiF-NaF-KF-CeF_3$	93
4.3 Взаимодействие с оксидом лития.....	99
4.3.1 $LiF-NaF-KF-NdF_3$	99
4.3.2 $LiF-NaF-KF-CeF_3$	103
4.3.3 $LiF-NaF-KF-UF_4$	106
4.3.4 $LiF-NaF-KF-NdF_3-UF_4$	108
4.3.5 $LiF-NaF-KF-CeF_3-NdF_3-UF_4$	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

В соответствии с Указом Президента Российской Федерации № 623 от 16 декабря 2015 года одним из приоритетных направлений развития науки, технологии и техники в Российской Федерации является ядерная энергетика, в частности технологии атомной энергетике, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами (РАО) и отработавшим ядерным топливом (ОЯТ). В настоящее время в России основу ядерной энергетике составляют атомные электростанции (АЭС) на тепловых нейтронах (ТН), топливом для которых служит оксид урана, обогащенный по изотопу уран-235. При этом общемировые разведанные месторождения содержат около 50000 т данного изотопа [1]. Ввиду того, что в течение кампании реактора, т.е. времени от загрузки реактора свежим топливом до его замены, лишь часть загруженного урана подвергается реакции деления, а большая часть выгружается в виде ОЯТ, без замыкания ядерного топливного цикла разведанного количества природного урана хватит на 130-150 лет работы АЭС на ТН [2]. Это обуславливает необходимость развития технологии замыкания ядерного топливного цикла, в том числе с использованием реакторов на быстрых нейтронах (БН), что позволит использовать в качестве топлива уран-238 и плутоний-239 и многократно увеличить сырьевую базу, более полно используя делящиеся материалы (ДМ) в кампании реактора.

В процессе работы ядерных реакторов, по реакциям захвата нейтронов, происходит наработка из урана-238 трансурановых элементов – минорактиноидов (МА) – высокоактивных долгоживущих изотопов нептуния, америция и кюрия с периодами полураспада до $1,5 \cdot 10^7$ лет. Образующиеся после переработки ОЯТ высокоактивные РАО, в которых сконцентрированы МА, невозможно захоронить с сохранением принципа радиационного равновесия, т.е. равенства активности добытого из месторождения урана активности захороняемых отходов. В настоящее время существуют два подхода к проблеме накопления МА: их хранение в специальных хранилищах, обеспечивающих охлаждение и изоляцию от окружающей среды, и их трансмутация – облучение потоком нейтронов, в результате чего МА переводятся в короткоживущие или стабильные элементы. Наиболее перспективным методом обращения с такими отходами считается их трансмутация, для обеспечения которой необходим значительный поток нейтронов и которая может быть осуществлена в реакторе с быстрым спектром.

Высокая радиоактивность МА не позволяет изготавливать для АЭС топливо с добавками МА с использованием существующих промышленных технологий изготовления топлива ввиду наличия стадий, предусматривающих ручную работу операторов. Изготовление тепловыделяющих элементов и сборок (ТВЭЛ и ТВС), а также бланкетов для гетерогенных реакторов, содержащих МА для трансмутации, возможно только при помощи методов и

оборудования с дистанционным управлением, например виброуплотнением. При этом несмотря на то, что технология виброуплотнения разрабатывается с 70-х годов прошлого столетия, она все еще остается на этапе опытных технологий [3].

Из-за простоты аппаратного оформления подготовки ядерного топлива наиболее предпочтительной является трансмутация МА в жидкосолевом реакторе (ЖСР), в котором ДМ и МА растворены в расплаве, являющемся одновременно и топливом, и теплоносителем первого контура [4]. Таким образом, в процессе изготовления топлива отсутствуют такие операции, как компактирование (прессование, обжиг, виброуплотнение) топливной композиции, изготовление ТВЭЛов и сборка ТВС, что значительно упрощает обращение с высокоактивными компонентами топлива.

Наиболее перспективными расплавами для ЖСР являются фториды щелочных и щелочноземельных металлов, которые по сравнению с другими галогенидами обладают умеренной коррозионной активностью и высокими температурами кипения. Так в 1954 году в США был запущен первый ЖСР на расплаве $\text{NaF-ZrF}_4\text{-UF}_4$ (Aircraft Reactor Experiment [5]), который проработал в течение 5 дней и был остановлен ввиду нарушения герметичности. С 1965 по 1969 годы в США эксплуатировался исследовательский ЖСР с топливной солью $\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4\text{-UF}_4$ (Molten Salt Reactor Experiment [6]). В обоих случаях это был реактор с тепловым спектром нейтронов, работающий на уране-235.

Самоподдерживающуюся цепную ядерную реакцию на тепловых нейтронах можно реализовать при относительно низкой объемной концентрации ДМ в активной зоне, в то время как для реализации реактора на БН требуется более концентрированная топливная соль. Одним из наиболее перспективных расплавов для ЖСР на БН является эвтектический расплав фторидов лития, натрия и калия [7] за счет высокой растворимости в нем фторидов актинидов и редкоземельных металлов. При этом температурные зависимости растворимостей, полученные разными авторами, плохо согласуются между собой. Данные о растворимости при температурах, близких к температуре плавления эвтектического состава LiF-NaF-KF в литературе отсутствуют. Остается открытым вопрос и о составе образующихся твердых фаз в процессе кристаллизации расплавов на основе LiF-NaF-KF , содержащих фториды лантанидов и актинидов.

В последние годы интерес исследователей к данной солевой композиции значительно возрос, активно ведутся работы по исследованию физико-химических свойств [8-11], коррозионных процессов, протекающих во фторидных расплавах [12-14] и вопросов переработки топливной соли ЖСР [15, 16]. При этом проведение экспериментов с использованием соединений ДМ сопряжено с определенными трудностями и в технической реализации, и в решении бюрократических вопросов, в связи с чем в исследовательских работах широко применяются имитаторы ДМ – близкие по свойствам соединения, исследуя которые можно спрогнозировать

свойства расплавов, содержащих фториды актинидов. Как правило, в качестве имитаторов ДМ при исследованиях физико-химических свойств топливной соли используют соединения лантанидов – *f*-элементов, максимально близких по свойствам к актинидам [9].

Присутствие в расплаве примесей, в том числе кислородсодержащих, в значительной мере влияет на его коррозионную активность [13], а также может приводить к образованию твердых фаз оксидов и оксифторидов ДМ и ПД. При этом работ, посвященных исследованию взаимодействия расплавов, содержащих фториды *f*-элементов с кислородом и кислородсодержащими примесями опубликовано крайне мало. В большинстве случаев они содержат противоречивые результаты. В связи с этим исследования, направленные на разработку методов очистки расплава LiF-NaF-KF и контроля в нем кислородсодержащих примесей, изучение физико-химических свойств этой расплавленной эвтектической смеси, содержащей фториды редкоземельных металлов и урана, а также установление механизмов взаимодействия расплава с воздухом и оксидными ионами являются актуальными задачами как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Цель работы

Целью диссертационной работы является определение температурных и концентрационных областей гомогенности расплавов LiF-NaF-KF, содержащих фториды РЗМ и урана, а также установление физико-химических закономерностей их взаимодействия с компонентами атмосферы и ионами кислорода.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- 1) разработаны методики и определены условия получения исходных чистых солей;
- 2) разработана и испытана методика определения содержания кислородных примесей в расплаве на основе LiF-NaF-KF;
- 3) измерена разными методами растворимость фторидов лантана, церия, неодима, урана и их смесей в расплаве LiF-NaF-KF эвтектического состава;
- 4) определены температуры ликвидуса и построены фрагменты квазибинарных диаграмм состояния солевых систем на основе LiF-NaF-KF, содержащих фториды неодима, церия, лантана и урана;
- 5) изучены процессы взаимодействия расплавов, содержащих фториды РЗМ и урана, с воздухом и оксидом лития. Определен состав осажденных продуктов реакций.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1) Построены фрагменты диаграмм состояния квазибинарных систем LiF-NaF-KF с LaF₃, CeF₃, NdF₃ и UF₄. Установлены составы твердой фазы при кристаллизации расплавов,

содержащих до 5-10 мол.% фторидов лантанидов и урана. Впервые обнаружена фаза $\text{Li}_2\text{K}_5\text{CeF}_{10}$ и определены параметры ее решетки.

2) Определены продукты реакций взаимодействия расплавов LiF-NaF-KF , содержащих CeF_3 , NdF_3 , UF_4 и их смеси, с компонентами воздуха и оксидом лития.

3) Показана принципиальная возможность очистки топливной соли от делящихся материалов и продуктов деления методом селективного осаждения оксифторидов РЗМ и диоксида урана.

Практическая значимость работы

1) Найдены условия получения расплава LiF-NaF-KF с содержанием кислородных примесей менее 10 ppm.

2) Разработана и апробирована методика определения содержания кислородных примесей в расплаве методом квадратноволновой вольтамперометрии с использованием золотого рабочего электрода.

3) Определена растворимость в расплаве LiF-NaF-KF модельных смесей $\text{CeF}_3\text{-NdF}_3$ и $\text{CeF}_3\text{-NdF}_3\text{-UF}_4$, имитирующих состав топливной соли ЖСР.

4) Разработаны оригинальные методики и созданы установки для изучения физико-химических свойств расплавов методом термического анализа и визуально-политермическим методом.

Методология и методы исследования

Для получения достоверных данных о растворимости фторидов РЗМ и урана в расплаве LiF-NaF-KF , в первую очередь, необходимо было получить исходные чистые соли с минимальной концентрацией кислородсодержащих примесей, поэтому значительная часть диссертационной работы посвящена методикам синтеза и очистки эвтектического расплава LiF-NaF-KF , а также разработке методики контроля в нем кислородных примесей. Для определения фазового и элементного состава проб исследуемых расплавов использовали комплекс современных методов анализа, включающий масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр NexIon 2000, Perkin Elmer, США), рентгенофазовый анализ (дифрактометр Miniflex 600, Rigaku, Япония), восстановительное плавление (анализатор МЕТАВАК-АК, Эксан, Россия), ИК- и Рамановскую спектрометрию (спектрометры Tensor 27, Bruker, Германия и Ava-Raman, Avantes, Нидерланды).

Для определения температур фазовых переходов в расплавах были использованы методы дифференциального термического анализа (ДТА) (синхронный термический анализатор

STA 449 F1 Jupiter, NETZSCH, Германия), анализа кривых охлаждения и визуально-политермический метод (оригинальные установки, созданные автором работы).

Положения, выносимые на защиту

- 1) Условия синтеза и очистки расплава LiF-NaF-KF.
- 2) Растворимость фторидов РЗМ, урана и их смесей в расплаве LiF-NaF-KF эвтектического состава.
- 3) Результаты экспериментального исследования фазового равновесия в смесях LiF-NaF-KF, содержащих фториды лантана, церия, неодима, урана.
- 4) Метод селективного осаждения урана и РЗМ с коэффициентами разделения более 50.

Личный вклад автора

Состоит в планировании экспериментов, создании экспериментальных установок и методики количественного измерения кислородсодержащих примесей в расплаве. Автором работы был выполнен комплекс экспериментальных работ, обработаны и проанализированы полученные результаты исследований, подготовлены научные публикации. Постановка задач работы осуществлялась автором совместно с научным руководителем д.х.н. Ю.П. Зайковым.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена систематическими исследованиями с использованием современных приборов и средств измерений, а также комплексным подходом к инструментальным методам физико-химического анализа, применяемым в настоящей работе. Исследования проводили в перчаточных боксах с атмосферой высокочистого аргона с использованием реагентов высокой степени чистоты.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях и семинарах: XVI и XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Екатеринбург, 2013 и 2023 гг.); Всероссийская научно-практическая конференция «Фторидные технологии в атомной промышленности. Громовские чтения – 2014» (г. Томск, 2014 г.); IX и XII научный семинар «Моделирование технологий ядерного топливного цикла» (г. Снежинск, 2020 и 2023 гг.); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016 г.); I и II Всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (г. Нальчик, 2022 и 2023 гг.).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отображено в 14 работах, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, и рецензируемых журналах из Перечня ВАК, и 10 публикациях в материалах конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Она изложена на 124 страницах машинописного текста, включает 23 таблицы и 80 рисунков. Список используемой литературы содержит 118 источников.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы. Определены научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

В первой главе описаны методики подготовки исходных солей – фторидов щелочных и редкоземельных металлов, тетрафторида урана, а также используемые методики анализа. Приведены результаты входного контроля используемых в работе реагентов.

Во второй главе представлены результаты исследований по очистке расплава LiF-NaF-KF от примесей, выполненных различными методами, оценена их эффективность. Изложены результаты разработки методики определения концентрации кислородсодержащих примесей методом квадратно-волновой вольтамперометрии и проведения ее апробации, представлен сравнительный анализ разработанного метода с существующими методиками.

Третья глава посвящена методам исследования растворимости и фазового состояния расплавленных систем. Она содержит результаты по исследованию растворимости, квазибинарные диаграммы состояния систем LiF-NaF-KF с добавками как индивидуальных фторидов РЗМ и урана, так и их смесей, и информацию о некоторых твердых фазах, образующихся при кристаллизации расплава.

В четвертой главе представлены результаты взаимодействия расплавов LiF-NaF-KF, содержащих фториды РЗМ и урана, с компонентами воздуха и оксидом лития, определены продукты реакции и выполнена оценка кинетики протекания окислительных и обменных реакций.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы, изложены рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

1 Методическая часть

Подготовку солей и солевых композиций, а также все эксперименты проводили в герметичном перчаточном боксе с контролируемой инертной атмосферой аргона (рисунок 1.1). Бокс оборудован системой газоочистки, через которую непрерывно циркулирует аргон, проходя через сорбционную колонку. Очищенный газ подается обратно в бокс. Таким образом достигается содержание влаги и кислорода в атмосфере бокса в пределах 1 ppm.



Рисунок 1.1 – Фотография герметичного перчаточного бокса

Использование перчаточного бокса позволяло проводить исследования в негерметичных ячейках с возможностью визуального контроля расплава, а также производить отбор проб и их подготовку к анализу без контакта с атмосферой воздуха.

1.1 Методика проведения анализов

1.1.1 Отбор проб

В процессе проведения экспериментов для определения характеристик расплава (концентрации микро- и макрокомпонентов, фазового состава, термических свойств) из исследуемого солевого электролита отбирали пробы. Для обеспечения представительности проб их отбор проводили из жидкого расплава. С этой целью никелевый пробоотборник в виде черпака (рисунок 1.2) погружали в расплав и выдерживали в течение 10-20 мин для установления теплового равновесия в системе. Затем пробоотборник извлекали, а пробу закаляли, стряхивая ее с пробоотборника на массивную никелевую изложницу.

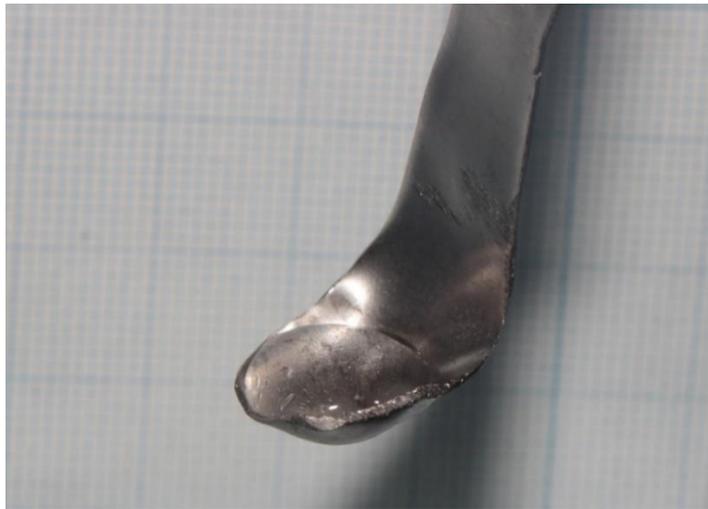


Рисунок 1.2 – Фотография пробы расплава LiF-NaF-KF в жидком состоянии на никелевом пробоотборнике

Полученные пробы расплава при необходимости измельчали в агатовой ступке или использовали для анализа в компактном виде.

1.1.2 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Для определения элементного состава проб расплавов использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), который основан на ионизации исследуемого раствора в плазме, образующейся внутри горелки за счет высокочастотного переменного магнитного поля. Идентификация вещества в плазме производится за счет характерного для него соотношения массы к заряду. Для проведения анализа пробу расплава измельчали в агатовой ступке в перчаточном боксе с атмосферой аргона до получения однородного порошка, от которого затем отбирали навески массой около 50 мг. Навески извлекали из бокса, переносили их во фторопластовые стаканы и растворяли. Пробы расплава LiF-NaF-KF, не содержащие в своем составе урана или РЗМ, растворяли в разбавленном растворе азотной кислоты. Растворение проб расплава с фторидами урана и РЗМ вели путем кипячения в концентрированной азотной кислоте до полного растворения твердого осадка. Полученные жидкие пробы анализировали с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexIon 2000 (Perkin Elmer, США) в трех параллельных измерениях.

1.1.3 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав образца застывших плавок определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Данный метод основан на дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке образцов. Процесс пробоподготовки проводили в перчаточном боксе с контролируемой атмосферой аргона. Перетертую в агатовой ступке до состояния мелкодисперсного порошка

пробу помещали в специальную герметичную кювету (фотография 1.3), которая состоит из низкофоновой кремниевой подложки и защитного купола из рентген-прозрачного полимера. После подготовки образца две части кюветы соединяли в единую герметичную конструкцию и выносили из перчаточного бокса.



Рисунок 1.3 – Фотография герметичной кюветы для РФА с кремниевой подложкой

Рентгенофазовый анализ выполняли на приборе MiniFlex600 (Rigaku, Япония). Расшифровку полученных рентгенограмм проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием кристаллографической базы данных PDF-2 2019.

1.1.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) является одним из видов термического анализа, в котором разница количества тепла, необходимого для нагрева или охлаждения образца и эталона, измеряется как функция температуры. При этом эталон должен иметь известную теплоемкость и не претерпевать фазовых переходов в диапазоне измеряемых температур. Основным принцип данного метода заключается в том, что, когда при синхронном нагреве или охлаждении образца и эталона в образце происходит фазовый переход, для поддержания постоянной скорости нагрева или охлаждения к нему должно поступать больше или меньше тепла по сравнению с эталоном в зависимости от того, является данный процесс экзо- или эндотермическим. При этом на зависимости количества подводимого тепла от температуры появляются пики, по положению которых можно определить температуру фазового перехода.

Для анализа отбирались образцы застывшего плава массой 5-10 мг. Анализ проводили на приборе STF 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в графитовых тиглях в токе аргона. Нагрев вели со скоростью 10 °С/мин.

1.1.5 Метод восстановительного плавления

Метод восстановительного плавления является экспрессным методом определения содержания кислорода в образцах, который основан на карботермическом восстановлении кислородсодержащих компонентов в пробе при высоких температурах в токе инертного газа. В результате карботермического восстановления кислородсодержащих компонентов пробы образуются угарный и углекислый газы, которые отводятся из зоны реакции, после чего происходит окисление угарного газа до углекислого, концентрация которого определяется по поглощению инфракрасного излучения. Данный метод в первую очередь применяется для количественного определения широкого спектра концентраций кислорода в металлах, сплавах и керамике, а в последнее время ведутся активные работы по разработкам методик определения содержания кислорода в солевых расплавах [17, 18].

Ввиду определенной специфики работы с солевыми образцами, в частности с их гигроскопичностью и низкими температурами кипения, для анализа фторидных расплавов в ИВТЭ УрО РАН была разработана специализированная боксированная установка на основе прибора МЕТАВАК-АК (НПО «Эксан», Россия) [19].

Для определения содержания кислорода в расплаве пробы в виде закаленных кусков плава или порошка в количестве 30-100 мг помещали в капсулы из никеля или олова и загружали в установку карботермического восстановления. Температура анализа и время фиксации аналитического сигнала подбирались экспериментально в зависимости от состава пробы.

1.1.6 Метод ИК-спектроскопии

Метод инфракрасной спектроскопии основан на селективном поглощении инфракрасного излучения с определенными длинами волн за счет возбуждения колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов в исследуемом образце. Для регистрации ИК-спектров пробы в виде мелкодисперсного порошка наносили тонким слоем между двумя плоскопараллельными оптически прозрачными пластинами, изготовленными из монокристаллического KBr. Приготовленный таким образом «сэндвич» помещали в специальный держатель, имеющий зажимы. Это позволяло исключить взаимодействие исследуемых образцов с компонентами атмосферы воздуха и зафиксировать положение образца в держателе.

Затем держатель с исследуемым образцом помещали в кюветное отделение спектрометра Tensor 27 (Bruker, Германия) и проводили регистрацию ИК-спектра. Используемое программное обеспечение позволяло автоматически учитывать вклад в спектральную картину пластин из KBr, ИК-спектры которых были предварительно зарегистрированы в качестве «фона».

1.1.7 Метод Рамановской спектроскопии

Рамановская спектроскопия или спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) – это метод спектроскопического исследования, который основан на неупругом рассеянии фотонов на молекулах вещества, за счет которого в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которые отсутствуют в спектре первичного света. В ИВТЭ УрО РАН разработана и создана установка для исследования высокотемпературных химически агрессивных образцов *in situ* в контролируемой атмосфере методом КРС [20]. Для получения рамановского спектра образец плава помещали в платиновый тигель, который устанавливался в печь сопротивления с возможностью продувки внутреннего пространства печи различными газовыми средами. Для герметизации объема печи в верхней части устанавливали кварцевое стекло, которое служило оптическим окном для источника и детектора. Регистрацию спектров КРС производили в диапазоне частот $150-900\text{ см}^{-1}$ с помощью оптоволоконного спектрометрического комплекса Ava-Raman (Avantes, Нидерланды), включающего в себя источник монохроматического лазерного излучения мощностью 50 мВт, $\lambda=532\text{ нм}$ (180-градусная схема рассеяния) и охлаждаемый CCD-детектор.

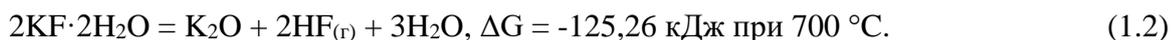
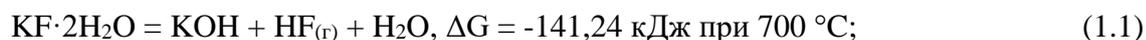
Для анализа твердых проб использовали рамановский микроскоп-спектрометр U1000 (Renishaw, Англия), который позволяет регистрировать спектры КРС для объектов менее 1 мкм. Такое разрешение дает возможность исследовать структуру образца на выбранном микроскопическом участке и проводить анализ отобранных проб кристаллических осадков из жидкого расплава без предварительной операции очистки образца от захваченного электролита. В качестве возбуждающих источников света использовали лазер с длиной волны 633 нм. Образец помещали в герметичный контейнер с атмосферой высокочистого аргона, в верхней части которого располагалось оптическое стекло, позволяющее производить анализ образца без его контакта с атмосферой воздуха.

1.2 Подготовка исходных веществ

Для получения достоверных данных по растворимости фторидов РЗМ в эвтектическом расплаве LiF-NaF-KF важно получить исходные компоненты высокой чистоты ввиду того, что имеющиеся в расплаве примеси могут образовывать труднорастворимые соединения и влиять на физико-химические свойства расплава. В первую очередь это относится к кислородсодержащим примесям, которые могут взаимодействовать с фторидами РЗМ в расплаве с образованием труднорастворимых оксидов и оксифторидов. В связи с этим первоочередной задачей было получение исходных фторидов с низким содержанием примесей и последующий контроль их содержания в расплаве.

1.2.1 Синтез расплава LiF-NaF-KF

В литературе встречается большое количество экспериментальных работ, в которых используют в качестве объекта исследования расплав LiF-NaF-KF. При этом в большинстве работ авторы или не описывают метод его синтеза и подготовки, а используют коммерческий, заранее приготовленный плав [21, 22], или готовят расплав методом прямого сплавления исходных компонентов чистотой выше 99,0 % [23, 24]. При этом исходные соли или используют без предварительной обработки, или их предварительно сушат при температуре около 200 °С под вакуумом. Стоит отметить, что фториды лития и натрия не склонны к гидролизу, поэтому такой подход позволяет получить чистый, в том числе по кислородсодержащим примесям, расплав LiF-NaF [25], в то время как фторид калия очень гигроскопичен и образует кристаллогидрат $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который при нагревании частично разлагается с образованием гидроксида и оксида калия по следующим уравнениям:



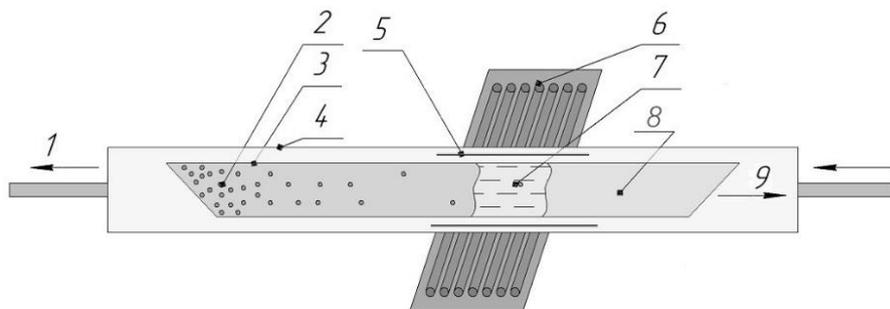
Изменение энергии Гиббса согласно термодинамическим расчетам, проведенным с использованием программного комплекса HSC Chemistry 9 [26], принимает отрицательные значения при температурах выше 400 °С для реакции (1.1) и 570 °С для реакции (1.2).

Как уже упоминалось выше, фторид калия является гигроскопичной солью, поэтому получение чистого безводного исходного реагента затруднено. Обычно гигроскопичные реагенты поставляются и хранятся в стеклянных запаянных ампулах, при этом коммерческие безводные фториды калия наиболее популярных брендов Sigma-Aldrich и Acros Organics BVBA поставляются в пластиковых банках, которые не имеют никаких уплотнений в соединении банка-крышка, что не гарантирует герметичность тары и, как следствие, отсутствие взаимодействия реактива с влагой из воздуха. Поэтому перед использованием исходного фторида калия необходимо производить его очистку от примесей.

Очистка индивидуального фторида калия имеет определенные затруднения ввиду того, что при температуре на 5 °С выше температуры его плавления ($T_{\text{плав}}=857 \text{ } ^\circ\text{C}$) давление паров составляет уже 1 мм рт. ст. [27]. Поэтому такой классический метод очистки, как барботирование расплава газообразным фторирующим агентом (HF или смесь H_2 и F_2), будет приводить к значительным количественным потерям фторида калия за счет его испарения. В качестве альтернативного и перспективного метода очистки фторида калия можно рассматривать метод зонной плавки [28], который успешно применяется, в том числе и в промышленных масштабах, для очистки хлорида лития [29]. Данный метод основан на перераспределении компонентов в

слитке за счет различия в растворимости примесей в жидкой и твердой фазах. В процессе очистки создается локальная расплавленная зона, которую с определенной скоростью сдвигают от одного конца слитка к другому.

На рисунке 1.4 приведена схема лабораторной установки очистки соли методом зонной плавки, которая представляет собой кварцевую трубу с нихромовым нагревателем (печью сопротивления), внутри которой находится вставка из молибдена и никелевая лодочка с солью. С обоих концов кварцевая труба герметизируется пробками из вакуумной резины с размещенными в них газоходами и устройством для обеспечения осевого перемещения лодочки внутри трубы. В качестве исходной соли для очистки использовали безводный фторид калия чистотой 99 % (особо чистый, безводный, Acros Organics, Бельгия). Печь нагревали до температуры, при которой реализовывалось плавление фторида калия в узкой зоне (ориентировочно 4 см при длине лодочки 26 см), после чего включали электродвигатель установки, обеспечивающий осевое перемещение лодочки с солью со скоростью 1,0 см/ч. Для очистки фторида калия производили два цикла протяжки лодочки через разогретую зону печи. На рисунке 1.5 приведена фотография никелевой лодочки с очищенным слитком KF, на которой отчетливо видно, что «хвостовая» область слитка имеет белый цвет, в то время как остальная часть слитка прозрачного цвета. Это связано с концентрированием в «хвостовой» части лодочки примесей, в том числе продуктов гидролиза.



- 1 – поток инертного газа, 2 – повышенное содержание примесей в «хвостовой» части соли, 3 – никелевая лодочка, 4 – кварцевая труба, 5 – молибденовый экран, 6 – печь, 7 – расплавленная зона соли, 8 – очищенная соль, 9 – направление движения лодочки

Рисунок 1.4 – Схема установки очистки соли методом зонной плавки



Рисунок 1.5 – Фотография лодочки с застывшим плавом фторида калия после очистки методом зонной плавки

Исходный и очищенный фторид калия анализировали на содержание кислородных примесей методами кислотного-основного титрования [30] и восстановительного плавления [19]. Результаты анализов приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Содержание кислорода во фториде калия

Проба соли	Содержание кислорода, мас.%	
	Кислотно-основное титрование	Восстановительное плавление
KF до очистки	менее 0,01	0,1023
KF после очистки	0,02	0,0209

Содержание кислорода менее 0,01 мас.% в исходном фториде калия, полученное методом кислотного-основного титрования, связано с тем, что данным методом определяется кислород, который находится в форме оксида или гидроксида калия. При растворении в деионизированной воде эти примеси сдвигают рН раствора в сторону щелочной среды. Наличие кристаллогидрата не влияет на рН раствора, поэтому данный метод показал низкое содержание кислорода в исходном фториде калия. При этом содержание кислорода в очищенном фториде калия, полученное двумя методами, хорошо совпадает и составляет 200 ppm. По результатам содержания кислорода в исходном фториде калия, полученного методом восстановительного плавления, можно рассчитать содержание кристаллогидрата. В пересчете на кристаллогидрат $KF \cdot 2H_2O$ его содержание составляло 0,6 мас.%.

Необходимые для приготовления расплава $LiF-NaF-KF$ фториды лития и натрия предварительно сплавляли в соотношении 80,2LiF–19,8NaF (мол.%), что соответствует соотношению концентраций LiF и NaF в эвтектическом расплаве $LiF-NaF-KF$. Для этого использовали следующие индивидуальные соли:

– литий фтористый (LiF) квалификации «х.ч.», марки УФ ТУ6-09-170-77 с изм. 1–3, массовая доля LiF не менее 99,5 %. Содержание примесей приведено в таблице 1.2;

– натрий фтористый (NaF) квалификации «ч.д.а.» ГОСТ 4463-76 с изм. 1–3, массовая доля NaF не менее 99,0 %. Содержание примесей приведено в таблице 1.3.

Таблица 1.2 – Химический состав лития фтористого

Примесь	Норма по ТУ, мас.%, не более
Сульфаты (SO_4^{2-})	0,05
Магний (Mg)	0,002
Кремний (Si)	0,02
Кальций (Ca)	0,003
Алюминий (Al)	0,004
Железо (Fe)	0,004
Свинец (Pb)	0,003

Таблица 1.3 – Химический состав натрия фтористого

Примесь	Норма по ГОСТ, мас.%, не более
Нерастворимые в воде вещества	0,02
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	0,01
Хлориды (Cl ⁻)	0,002
Плавиковая кислота (HF)	0,03
Кремний (Si)	0,01
Железо (Fe)	0,002
Свинец, медь, марганец (Pb+Cu+Mn)	0,001

Индивидуальные фториды лития и натрия предварительно сушили в стеклоглеродном тигле в кварцевой герметичной ячейке под вакуумом при температуре 250 °С в течение 2 ч для того, чтобы избавиться от адсорбированной влаги. Переплавку солей вели последовательно под вакуумом при ступенчатом нагреве от комнатной температуры до 250 °С со скоростью 2 °С/мин и выдержкой в течение 3 ч и от 250 до 850 °С со скоростью 1 °С/мин и выдержкой в течение 2 ч. В результате получали плав белого цвета.

Сплавление полученного плава LiF-NaF с требуемым количеством KF для получения соли состава 46,5LiF-11,5NaF-42KF (мол.%) проводили в никелевой негерметичной ячейке в стеклоглеродном тигле в перчаточном боксе.

Другим перспективным методом получения чистого расплава LiF-NaF-KF является использование в качестве исходной соли гидрофторида калия KHF₂, который в отличие от фторида калия не гигроскопичен и не образует кристаллогидратов, при этом имеет низкую температуру плавления, равную 238,7 °С. При температуре выше 300 °С происходит разложение гидрофторида калия на фторид калия и газообразный фтороводород по реакции (1.3):



Таким образом, введение компонента KHF₂ приводит не только к получению в эвтектическом расплаве LiF-NaF-KF безводного KF, но и к созданию защитной атмосферы, препятствующей возможному гидролизу солей и дополнительному фторированию примесей [31]. Ниже представлены реакции (1.4)-(1.6) образования летучих соединений кислорода, серы и фосфора, которые удаляются из расплава в виде легколетучих соединений:





Для приготовления эвтектического расплава 46,5LiF-11,5NaF-42KF (мол.%) использовали следующие индивидуальные соли:

– литий фтористый (LiF) квалификации «х.ч.», марки УФ ТУ 6-09-170-77 с изм. 1-3, массовая доля LiF не менее 99,5 %. Содержание примесей приведено в таблице 1.2;

– натрий фтористый (NaF) квалификации «ч.д.а.», ГОСТ 4463-76 с изм. 1-3, массовая доля NaF не менее 99,0 %. Содержание примесей приведено в таблице 1.3;

– гидрофторид калия (KF·HF, KHF₂) квалификации «ч.д.а.», ГОСТ 10067-80, массовая доля KF·HF не менее 99 %. Содержание примесей приведено в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Химический состав KHF₂

Примесь	Норма по ГОСТ, мас.%, не более
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	0,01
Хлориды (Cl ⁻)	0,005
Кремний (Si)	0,01
Железо (Fe)	0,001
Свинец, медь, марганец (Pb+Cu+Mn)	0,001

Фториды лития и натрия предварительно индивидуально сушили в стеклоуглеродном тигле в кварцевой герметичной ячейке под вакуумом при температуре 250 °С в течение 2 ч для того, чтобы избавиться от адсорбированной влаги. После этого исходные соли смешивали в пропорции, необходимой для получения эвтектического расплава LiF-NaF-KF, и загружали в стеклоуглеродный тигель, который устанавливали в печь сопротивления с графитовой защитной вставкой.

Нагрев проводили со скоростью порядка 2,5 °С/мин до температуры 750 °С в течение 5-6 ч. При этой температуре расплав выдерживали в течение 2-5 ч до полного удаления пузырьков газа из расплава, после чего его охлаждали до температуры 350-400 °С и переносили горячий тигель с застывшим плавом в герметичный перчаточный бокс. Приготовленный плав хранили в боксе в герметичном пластиковом контейнере.

На рисунке 1.6 представлена фотография полученного таким образом плава (LiF-NaF-KF)_{эвт.} Видно, что плав имеет белый цвет без посторонних включений на его поверхности и на сколах при измельчении.

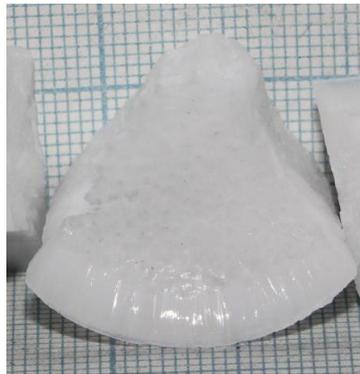


Рисунок 1.6 – Фотография полученного плава LiF-NaF-KF

Соль LiF-NaF-KF, полученную по обоим методикам, подвергли аттестации методами анализа, описанными в подразделе 1.1. На рисунке 1.7 представлена рентгенограмма плава, полученного из гидрофторида калия. Видно, что на рентгенограмме присутствуют пики, относящиеся к трем фазам – LiF, NaF и KF с кубической структурой (пространственная группа $Fm-3m$) и параметрами решетки $a=4,03019(2)$ Å, $a=4,62912(5)$ Å и $a=5,34189(3)$ Å, соответственно. Отсутствие на рентгенограмме других рефлексов, не относящихся к фазам фторидов лития, натрия и калия, свидетельствует о полном разложении гидрофторида калия и об отсутствии кристаллогидрата $KF \cdot 2H_2O$, который мог образоваться в процессе сплавления за счёт взаимодействия фторида калия с влагой из воздуха.

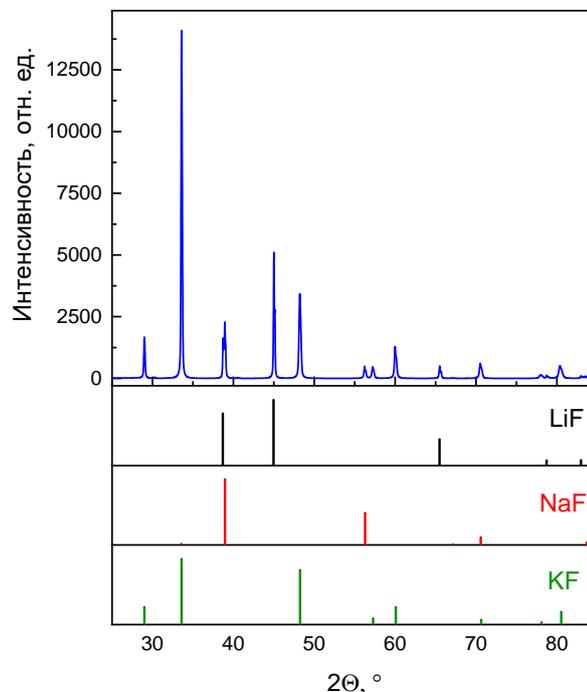


Рисунок 1.7 – Рентгенограмма пробы эвтектического плава LiF-NaF-KF

Рентгенограмма образца соли, полученной прямым сплавлением фторидов, полностью совпадает с рентгенограммой, приведенной на рисунке 1.7: также были обнаружены только три кубические фазы исходных фторидов щелочных металлов. Полученные рентгенограммы

расшифровывали методом полнопрофильного анализа Ритвельда с применением программного обеспечения «FullProff» для определения массового содержания каждой из фаз. Результаты расчетных содержаний фторидов лития, натрия и калия приведены в таблице 1.5. Отклонение полученных значений концентраций от теоретических показано в виде отношения $C_{\text{эксп}}/C_{\text{теор}}$, которое равно 1 в случае совпадения теоретических и экспериментальных величин.

Таблица 1.5 – Содержание фторидов, определенное методом РФА

РФА	Прямое сплавление фторидов			Сплавление с KF·HF		
	LiF	NaF	KF	LiF	NaF	KF
$C_{\text{теор}}$, мас. %	29,2	11,7	59,1	29,2	11,7	59,1
$C_{\text{эксп}}$, мас. %	30,4	10,9	58,7	32,6	11,7	55,7
$C_{\text{эксп}}/C_{\text{теор}}$	1,04	0,93	0,99	1,11	1,00	0,94

Повышенное значение содержания фторида лития связано с относительно небольшой его молярной массой, за счет чего происходит более глубокое проникновение рентгеновских лучей вглубь образца и, как следствие, на дифрактограммах появляются более высокие интенсивности пиков рассеивания. С учетом суммарной погрешности при пробоподготовке и расчете содержания фаз по дифрактограмме, можно сделать вывод о том, что состав плава LiF-NaF-KF соответствует эвтектическому. Более точное определение содержания исходных компонентов в получаемых плавах LiF-NaF-KF проводили методом ИСП-МС, результаты приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Содержание фторидов, определенное методом ИСП-МС

ИСП-МС	Прямое сплавление фторидов			Сплавление с KF·HF		
	LiF	NaF	KF	LiF	NaF	KF
$C_{\text{теор}}$, мас. %	29,2	11,7	59,1	29,2	11,7	59,1
$C_{\text{эксп}}$, мас. %	28,6	11,6	59,8	30,0	11,5	58,5
$C_{\text{эксп}}/C_{\text{теор}}$	0,98	0,99	1,01	1,03	0,98	0,99

Соответствие расплавов эвтектическому составу также было определено методом ДСК: в случае, когда состав пробы соответствует эвтектике, на кривой ДСК наблюдается только один пик при нагреве и охлаждении образца. Если состав не соответствует эвтектическому, будет наблюдаться раздвоение пика за счет разницы температур ликвидуса и солидуса расплава. На рисунке 1.8 приведены кривые ДСК для двух проб расплавов, на которых видно, что как на кривой нагрева, так и на кривой охлаждения фиксируется только один пик, соответствующему плавлению или кристаллизации расплава. Температура фазового перехода определяется по пересечению экстраполированной в область пика базовой линии и касательной, проведенной через точку перегиба. Температура ликвидуса, определенная по кривой нагрева, составляет

455 °С, что хорошо согласуется с температурой ликвидуса эвтектического состава LiF-NaF-KF [32]. При охлаждении кристаллизация расплава происходила при 437 °С. Снижение температуры кристаллизации относительно температуры плавления вызвано переохлаждением расплава, что часто встречается при анализе чистых веществ. Энтальпия плавления составила 384 ± 10 Дж/г, что соответствует литературным данным [32]. Потеря массы образца в процессе съемки не превышала 0,04 %.

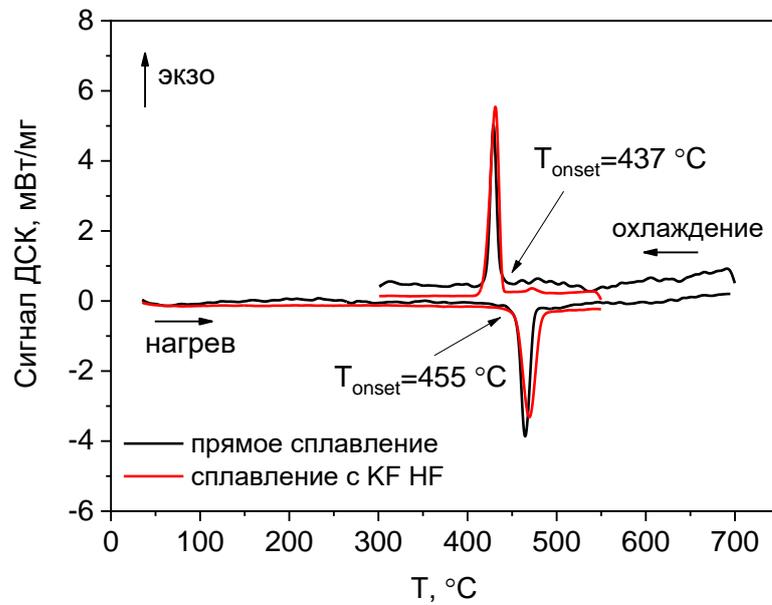


Рисунок 1.8 – Кривые ДСК для расплавов LiF-NaF-KF

Результаты анализа расплавов, полученных прямым сплавлением LiF, NaF, KF и сплавлением LiF, NaF с KHF_2 , на содержание примесей методами ИСП-МС и восстановительного плавления приведены в таблице 1.7.

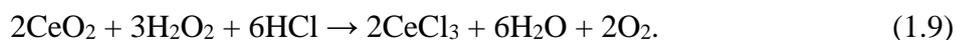
Таблица 1.7 – Содержание примесей в полученных расплавах LiF-NaF-KF

Элемент	Содержание примеси, мас.%	
	Прямое сплавление фторидов	Сплавление с KF·HF
Al	0,0071	0,0075
Ca	0,0448	0,0078
Cr	0,0008	0,0036
Cu	0,0004	0,002
Fe	0,0047	0,0310
Mg	0,0018	0,0060
Ni	0,0042	0,0032
P	0,0075	0,0100
S	0,0084	0,0100
Si	0,0250	0,0100
O	0,0085	0,0450

Из представленных в таблице 1.7 результатов можно сделать вывод, что и прямое сплавление фторидов, и сплавление с KNF_2 позволяют получить расплав LiF-NaF-KF с низким содержанием примесных компонентов. Основные отличия заключаются в том, что концентрация кислорода и железа в расплаве, полученном непосредственным сплавлением фторидов, в несколько раз ниже, чем в расплаве, полученном из гидрофторида калия, что связано с тем, что последний сплавливали на воздухе в ячейке из нержавеющей стали. При этом соль, полученная из $\text{KF}\cdot\text{HF}$, имеет меньше примесей кремния и кальция. Источником кремния в расплаве, получаемом из фторидов, являлся фторид калия, пары которого реагировали с кварцевой трубой при очистке методом зонной плавки.

1.2.2 Синтез фторидов РЗМ

Трифториды неодима, лантана и церия синтезировали из их оксидов методом гидрофторирования. Исходный оксид РЗМ марки НО-Е (неодим), ЛаО-Д (лантан) или ЦеО-Д (церий) (ТУ 48-4-523-90) растворяли в разбавленной соляной кислоте для получения раствора трихлорида РЗМ. В оксидах неодима и лантана РЗМ находится в трехвалентном состоянии и активно взаимодействует с разбавленным раствором соляной кислоты (реакции (1.7) и (1.8)), в то время как церий в оксиде церия находится в четырехвалентном состоянии и с соляной кислотой не взаимодействует. Для восстановления церия из четырёхвалентного состояния до трехвалентного добавляли перекись водорода и нагревали смесь на плитке (реакция (1.9), $\Delta G = -174,94$ кДж при $100\text{ }^\circ\text{C}$):



Полученный раствор хлорида РЗМ переносили в стеклоуглеродную чашу для выпаривания, предварительно отфильтровав раствор CeCl_3 для отделения не растворившегося CeO_2 , и добавляли концентрированную плавиковую кислоту в количестве 110 % от стехиометрического для перевода хлорида РЗМ в трифторид. Получившуюся в результате пульпу выпаривали на плитке до получения гелеобразной массы, после чего повторно добавляли плавиковую кислоту. Операции добавления плавиковой кислоты и выпаривания повторяли трижды для полного удаления хлорид-ионов.

На плитке при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ пульпу сушили до получения твердого трифторида РЗМ, после чего для удаления остаточного HF твердый трифторид измельчали в агатовой ступке,

загружали в стеклоглеродную ячейку, которую помещали в герметичную кварцевую ампулу с резиновой крышкой и никелевыми экранами, и прокаливали под вакуумом при нагреве до 800 °С со скоростью 2 °С/мин. Фотография полученных фторидов РЗМ приведена на рисунке 1.9.



Рисунок 1.9 – Фотография синтезированных фторидов РЗМ

Полученные трифториды РЗМ анализировали методом РФА. Дифрактограммы представлены на рисунках 1.10-1.12, на которых присутствуют только пики, соответствующие фазам индивидуальных фторидов РЗМ с гексагональной структурой: CeF_3 – пространственная группа $P-3c1$, параметры решетки $a=b=7,13082(6)$ Å, $c=7,28566(7)$ Å; NdF_3 – пространственная группа $P63ct$, параметры решетки $a=b=7,0337(4)$ Å, $c=7,2022(5)$ Å; LaF_3 – пространственная группа $P-3c1$, параметры решетки $a=b=7,18819(10)$ Å, $c=7,35487(11)$ Å.

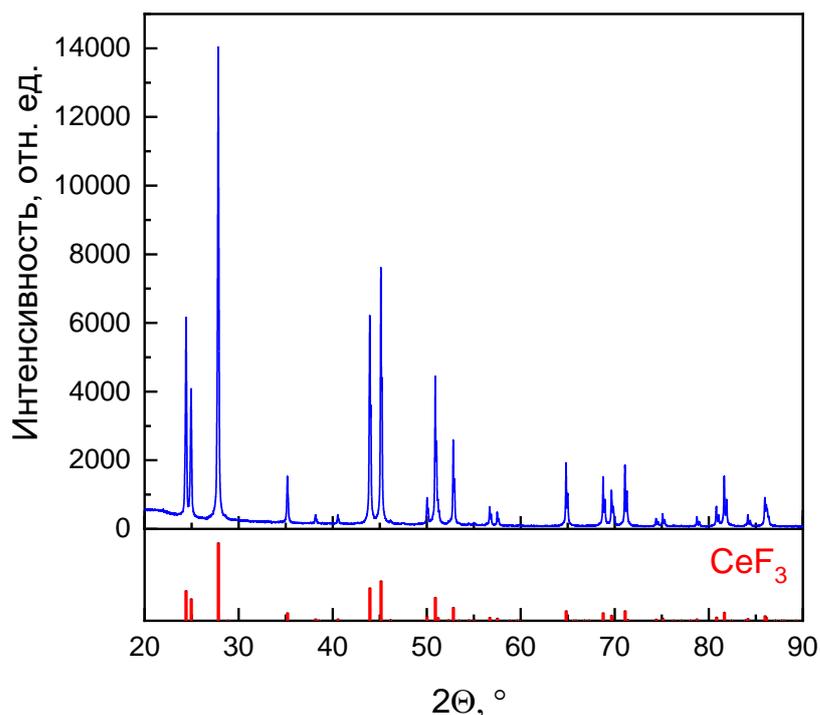
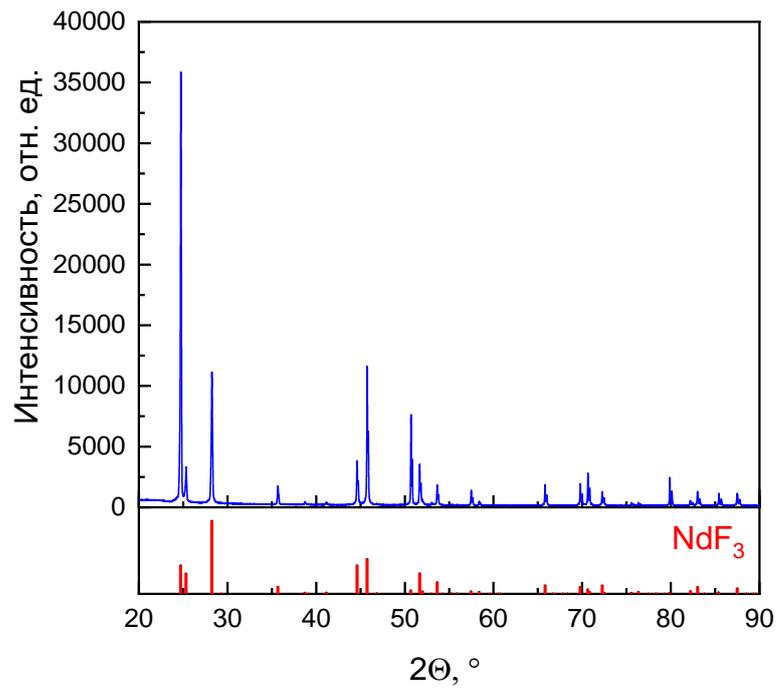
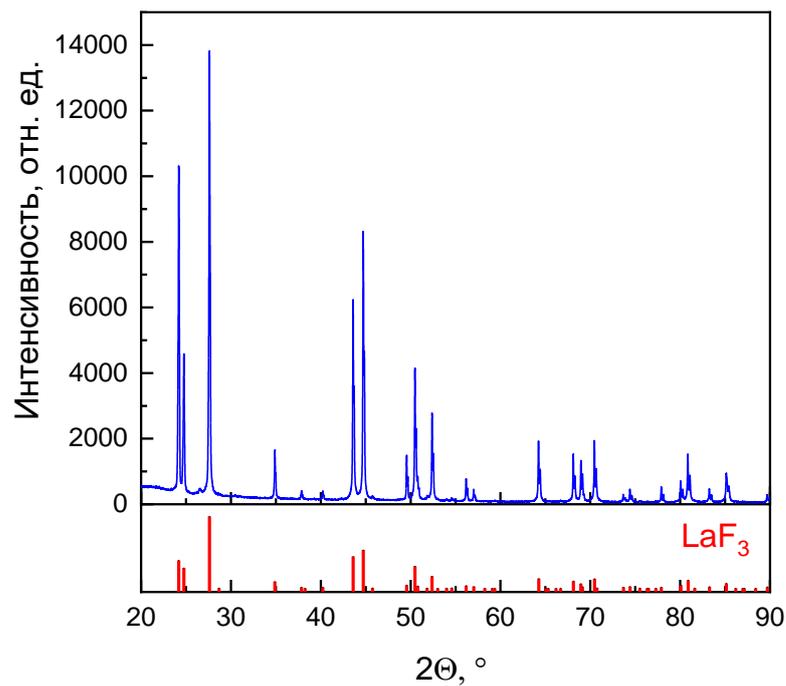


Рисунок 1.10 – Рентгенограмма CeF_3

Рисунок 1.11 – Рентгенограмма NdF_3 Рисунок 1.12 – Рентгенограмма LaF_3

Состав примесей в полученных фторидах РЗМ определяли методом ИСП-МС. Результаты, полученные методом ИСП-МС и приведенные в таблице 1.8, хорошо согласуется с чистотой исходных оксидов РЗМ. Содержание кислорода в NdF_3 , CeF_3 и LaF_3 также было определено методом восстановительного плавления, который показал низкое его содержание (менее 44 ppm), что свидетельствует о полной конверсии оксидов во фториды.

Таблица 1.8 – Содержание примесей в синтезированных фторидах РЗМ

Примесь	Содержание примеси, мас.%		
	NdF ₃	CeF ₃	LaF ₃
Алюминий (Al)	0,0002	0,0002	0,0002
Железо (Fe)	0,0002	0,0003	0,0003
Никель (Ni)	0,0002	0,0003	<0,0001
Кальций (Ca)	0,0017	0,0018	0,0011
Медь (Cu)	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Хром (Cr)	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Магний (Mg)	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Свинец (Pb)	0,0010	0,0009	0,0007
Молибден (Mo)	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Фосфор (P)	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Кислород (O)	0,0023	0,0044	0,0012

Трифториды РЗМ негигроскопичны и не реагируют с кислородом воздуха при комнатной температуре, что позволяет вести пробоподготовку для аттестации образцов на воздухе. При этом для недопущения появления адсорбированной влаги на поверхности порошков все реагенты хранили в пластиковых герметичных контейнерах в перчаточном боксе в контролируемой атмосферой аргона.

1.2.3 Подготовка тетрафторида урана

В работе использовали коммерческий тетрафторид урана, представляющий собой мелкодисперсный порошок зеленого цвета. Тетрафторид урана образует ряд кристаллогидратов в диапазоне от 0,75 до 2,5 молекул H₂O на одну молекулу UF₄ [33], которые при нагревании могут привести к гидролизу. Так, согласно проведенным термодинамическим расчетам, тетрафторид урана взаимодействует с влагой с образованием диоксида (реакция (1.10)), причем изменение энергии Гиббса принимает отрицательные значения при температуре выше 425 °С:



Кроме этого, возможно образование оксифторида урана UOF₂, поэтому перед использованием исходный UF₄ подвергали операции очистки, для чего его смешивали с гидрофторидом аммония, который плавится с разложением на фтороводород и аммиак, образуя защитную атмосферу и смещая равновесие реакции (1.10) в сторону образования тетрафторида урана. Сплавление тетрафторида урана и гидрофторида аммония проводили в стеклоуглеродном тигле на плитке при температуре 300-350 °С в течение 3 ч. Полученный плав после охлаждения

переносили в стеклоуглеродную ячейку, которую помещали в герметичную кварцевую ампулу с крышкой из вакуумной резины и никелевыми экранами, и прокаливали под вакуумом при нагреве до 800 °С со скоростью 2 °С/мин. Эффективность данного метода очистки была продемонстрирована в работах [34, 35].

После прокалки тетрафторид урана, представляющий собой светло-зеленый порошок (рисунок 1.13), непосредственно в кварцевой ампуле переносили в бокс с инертной атмосферой аргона для предотвращения контакта UF_4 с воздухом.

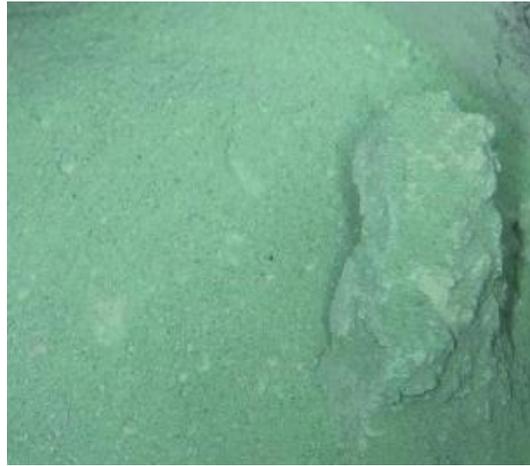


Рисунок 1.13 – Фотография очищенного UF_4

На рисунке 1.14 представлена рентгенограмма очищенного тетрафторида урана, на которой присутствуют только пики, соответствующие фазе тетрафторида урана с моноклинной структурой. Пространственная группа $C2/c$, параметры кристаллической решетки: $a=12,8005(7) \text{ \AA}$, $b=10,7930(6) \text{ \AA}$, $c=8,3717(5) \text{ \AA}$; $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=126,2399^\circ$.

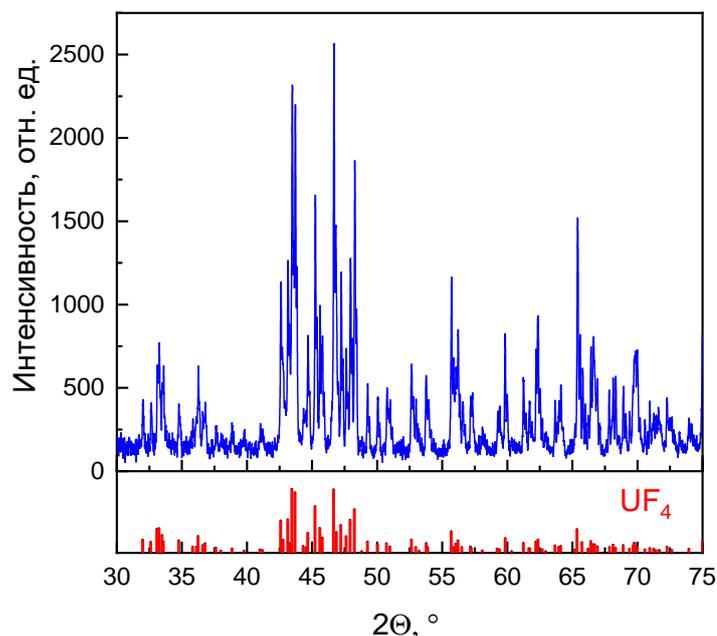


Рисунок 1.14 – Рентгенограмма UF_4

Концентрация основных примесей, определенных методом ИСП-МС, приведена в таблице 1.9. Основным примесным элементом в тетрафториде урана является кальций, содержание остальных примесей составляет менее 0,01 мас. %.

Таблица 1.9 – Содержание примесей в UF₄ после очистки

Примесь	Содержание примеси, мас. %	Примесь	Содержание примеси, мас. %
Алюминий (Al)	0,0069	Хром (Cr)	0,0003
Железо (Fe)	0,0079	Магний (Mg)	0,0034
Никель (Ni)	0,0020	Свинец (Pb)	0,0002
Кальций (Ca)	0,0117	Молибден (Mo)	0,0003
Медь (Cu)	0,0001	Фосфор (P)	0,0027

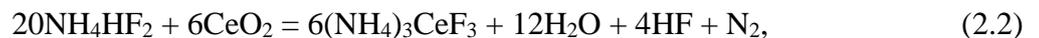
Содержание кислорода в очищенном тетрафториде урана не определяли, т.к. изменение энергии Гиббса реакции карботермического восстановления диоксида и оксифторида урана принимает отрицательные значения при температуре более 2000 °С, а температура кипения тетрафторида урана составляет 1400 °С.

2 Очистка расплава LiF-NaF-KF

2.1 Литературный обзор

При проведении исследований с галогенидными расплавами большое внимание уделяется содержанию примесей в исходном электролите. Высокое содержание растворенных в расплаве примесей может оказывать значительное влияние как на физико-химические свойства расплава, так и на его коррозионную активность. При проведении электрохимического анализа электролитов наличие примесей может привести к появлению дополнительных пиков на вольтамперной зависимости, что значительно усложняет интерпретацию результатов. Кроме того, наличие кислородсодержащих примесей может оказывать влияние на химический состав расплава и приводить к образованию труднорастворимых соединений и осадков.

В 50-60-х годах прошлого столетия в США были реализованы две программы по созданию жидкосолевых ядерных реакторов на основе фторидных расплавов: Aircraft Reactor Experiment [5] и Molten Salt Reactor Experiment (MSRE) [6]. При разработке этих реакторов была проведена работа в том числе и по очистке исходных расплавов от примесей. На этапе лабораторных исследований, когда необходимо было получение относительно небольших количеств расплавов и исходных солей, исследователи из Ок-Риджской национальной лаборатории обычно использовали метод фторирования или очистки солей путем сплавления с гидрофторидом аммония (NH_4HF_2) [36, 37]. Сплавление солей, содержащих в качестве примесей оксиды, с гидрофторидом аммония при температуре около 200 °C приводит к образованию двойных солей по реакциям (2.1)-(2.3):



Полученные двойные фториды при дальнейшем нагревании диссоциируют на тугоплавкий фторид, аммиак и газообразный фтороводород. Таким образом можно не только очищать исходные фториды от примесей оксидов, но и конвертировать оксиды или гидроксиды во фториды [38]. В частности, для экспериментов в рамках разработки MSRE фторид лития, обогащенного по изотопу ^7Li , нарабатывали из моногидрата гидроксида лития путем его сплавления с NH_4HF_2 и выпаривания при температуре 350 °C [37]. Сплавление с гидрофторидом аммония также применяли в качестве метода очистки от оксидных и оксифторидных примесей тетрафторидов урана и тория [34, 35].

Более поздние работы по очистке данным методом расплава LiF-NaF-KF показали, что несмотря на значительное снижение концентрации кислородных примесей в расплаве их остаточное содержание в пересчете на кислород оставалось не менее 200 ppm [39].

Альтернативным методом очистки расплава от кислородсодержащих примесей является его гидрофторирование, когда через жидкий расплав барботируют газообразный фтороводород или смесь фтороводорода и водорода. Данный метод позволяет получать большие объемы расплавов высокой чистоты [40]. Стоит также отметить тот факт, что в атомной промышленности используется газообразный фтороводород для получения гексафторида урана (UF_6) при операциях обогащения [41], и разрабатывалась технология газифторидной переработки ОЯТ [42]. Поэтому, несмотря на высокую коррозионную активность фтороводорода и связанные с этим сложности аппаратного оформления, данный метод получил широкое распространение [31, 43-45]. В дополнение к очистке расплава от кислородных примесей барботирование смесью фтороводорода и водорода приводит к удалению таких примесей, как сера и фосфор, за счет образования легколетучих соединений H_2S и PH_3 , соответственно [31, 43].

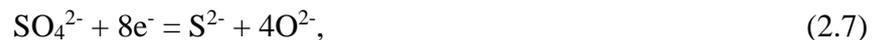
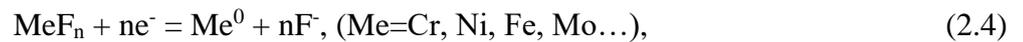
На основе данного метода также была разработана методика определения содержания кислорода в топливной соли ЖСР [46], при этом согласно проведенным исследованиям в расплаве LiF-BeF₂ после очистки барботированием смесью фтороводорода и водорода концентрация кислородсодержащих примесей составляла 100 ppm [43], а в расплаве LiF-NaF-KF – менее 80 ppm [31].

В 2010 году была опубликована работа, авторы которой предлагали в качестве фторирующего агента трифторид азота [47]. Термодинамические расчеты реакций фторирования оксидов и гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов показали, что трифторид азота является более эффективным фторирующим агентом, чем фтороводород, однако экспериментальные работы по очистке расплавов фторидов от кислородсодержащих примесей в литературе отсутствуют, кроме ограниченного количества работ по фторированию металлов и оксидов индивидуальных веществ [48, 49].

Эффективным методом очистки галогенидных солей от примесей является метод зонной плавки, который используется в том числе для получения монокристаллов [50]. Суть метода заключается в перераспределении примесей между жидкой и кристаллической фазой в процессе перемещения жидкой зоны по длине слитка. Как правило, примеси снижают температуру плавления очищаемой соли, поэтому они концентрируются в жидкой фазе, в то время как из нее кристаллизуется очищенная соль. Принцип данного метода накладывает определенные требования к очищаемой соли: она должна представлять собой или индивидуальное вещество, или эвтектическую смесь, в противном случае в процессе зонной плавки произойдет перераспределение исходных компонентов по длине слитка. Для очистки индивидуальных

галогенидов данный метод успешно применяется как в лабораторном [28], так и в промышленном масштабе [29]. В работе [51] была продемонстрирована эффективность данного метода для очистки эвтектической смеси LiCl-KCl, но применительно к расплаву LiF-NaF-KF такая информация в научно-технической литературе отсутствует.

Еще одним перспективным методом очистки ионных расплавов от примесей является электролиз. Данный метод широко распространен для очистки и от катионных, и от анионных примесей [24, 52-55]. В процессе электролиза на катоде будут разряжаться ионы примесей, например по реакциям (2.4)-(2.7):



за счет чего будет происходить удаление не только примесей фторидов металлов, которые всегда содержатся в расплаве как примеси исходных реагентов и продукты коррозии конструкционных материалов, но и очистка от гидроксид-иона, который может присутствовать в расплаве в качестве продукта гидролиза фторида калия.

Как правило, в лабораторной практике при очистном электролизе галогенидных расплавов в качестве материала анода используют графит или золото. Золото является электроположительным металлом, поэтому при анодной поляризации в галогенидных расплавах, содержащих ионы кислорода, на золотом электроде будут протекать реакции окисления кислорода (2.8) и (2.9):



Золото является инертным по отношению к газообразному кислороду, однако при более положительных потенциалах начинается процесс его окисления, поэтому в процессе очистного электролиза важно контролировать потенциал анода.

Графит наиболее распространен в качестве материала анода при электролизе широкого спектра расплавов и растворов [56] за счет низкой стоимости и высокой электропроводности, но

графит не является инертным материалом. В процессе выделения кислорода на аноде графит реагирует с ним с образованием CO/CO₂, что приводит к разрушению анода [57].

В работе [54] предлагается использование в качестве анода при очистном электролизе расплава LiF-NaF-KF водородного электрода, представляющего собой никелевую трубку, которую погружают в расплавленную соль и через которую затем пропускают газообразный водород. На погруженном в расплав конце электрода устанавливается рассеиватель, выполненный из никелевой сетки или ленты, для увеличения площади поверхности электрода. Предполагаемые анодные реакции представлены уравнениями (2.10)-(2.13):



Очистной электролиз с использованием водородного электрода в качестве анода и массивным никелевым катодом в течение 2 ч при постоянном токе 15 мА позволил снизить концентрацию кислорода в 500 г LiF-NaF-KF с 665 до 138 ppm [54]. Авторы утверждают о более высокой эффективности данного метода очистки по сравнению с электролизом на графитовом аноде, при котором для снижения концентрации кислорода с 1000 до 200 ppm потребовалось 20 ч потенциостатического электролиза [24]. Стоит отметить, что результаты эффективности очистного электролиза на графитовом аноде у разных авторов сильно расходятся. Так, в работе [52] сообщается о снижении содержания кислорода в пересчете на воду с 169000 до 42 ppm в течение 3 ч потенциостатического электролиза.

Стоит уточнить, что в разных работах авторы используют разные методы определения концентрации кислородсодержащих примесей. Наиболее часто встречающийся метод – метод восстановительного плавления на приборе LECO [24, 31, 39, 54], реже используют метод кислотно-основного титрования [45, 52] и метод, основанный на гидрофторировании пробы расплава с детектированием газообразных продуктов [46]. Все методы не лишены недостатков, так остается открытым вопрос о возможности полного выделения кислорода из расплава методом гидрофторирования, т.к. при очистке данным методом остаточное содержание кислорода было на уровне 80 ppm даже после 100 ч барботирования расплава [31]. Метод кислотно-основного титрования имеет ограничения в силу невысокой растворимости фторидов лития и натрия, а также не может быть применим к расплавам, содержащим труднорастворимые в воде добавки

фторидов урана и РЗМ. Метод восстановительного плавления изначально разрабатывался для анализа металлических и керамических проб и не имеет ни аттестованных методик, ни стандартных образцов для анализа расплава.

Концентрацию кислорода можно определить электрохимическим способом, и данному вопросу посвящено большое количество экспериментальных работ, использующих различные методики электрохимического анализа. Так, в работе [58] была определена зависимость потенциала кислородного электрода в диафрагме из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, от содержания ионов кислорода в расплаве LiF-KF, которая хорошо описывалась уравнением Нернста. Потенциал измеряли относительно динамического калиевого электрода сравнения.

В работах [24, 59, 60] применяли методы циклической и квадратновольтной вольтамперометрии с использованием графитовых и золотых рабочих электродов для изучения процессов окисления кислорода на аноде и определения зависимости тока пика, соответствующего окислению ионов кислорода, от концентрации кислородсодержащих примесей. При использовании золотого рабочего электрода зависимость имела строго линейный вид, тогда как использование графитового электрода в разных работах показало разные результаты: китайские исследователи получили линейную зависимость [60], в то время как у американских исследователей ток пика окисления кислорода на графитовом электроде постоянно менялся в процессе исследований [59]. Несмотря на хорошую проработанность данного метода, в литературе отсутствуют работы, в которых данный метод используют для анализа на содержание кислорода в расплавах.

2.2 Очистка расплава

Приготовленные по методике, описанной в пункте 1.2.1 настоящей работы, расплавы LiF-NaF-KF имели разный состав исходных примесей, для снижения концентрации которых, по результатам литературного обзора, были выбраны два метода – метод зонной плавки и метод электролиза. Первоочередной целью очистки расплава было снижение содержания кислородных примесей, которые в дальнейших исследованиях при введении в расплав фторидов РЗМ и урана могли привести к образованию труднорастворимых оксидов и оксифторидов.

2.2.1 Очистка расплава методом зонной плавки

Очистке методом зонной плавки подвергали расплав, полученный путем сплавления с гидрофторидом калия. Использовали установку, аналогичную описанной в патенте [29], но отличающуюся размерами лодочки. Важным моментом при использовании данного метода очистки является состав очищаемого плава. В случае, когда расплав представляет собой не

эвтектическую смесь, в процессе очистки методом зонной плавки будет происходить перераспределение основных компонентов расплава. В связи с этим в пункте 1.2.1 настоящей работы большое внимание уделялось аттестации состава расплава по основным его компонентам, а также контролю методом ДСК не только температуры плавления расплава, но и того, что плавление и кристаллизация расплава происходит с единственным тепловым эффектом.

Загрузку смеси LiF-NaF-KF проводили в перчаточном боксе с инертной атмосферой. Расплавленные порции соли выливали в лодочку до полного ее заполнения. В качестве материала лодочки был выбран никель (марка НП-2, ГОСТ 492-2006) из-за его высокой коррозионной устойчивости во фторидных расплавах [12]. После полного остывания солевого расплава лодочку с твердым плавом загружали в установку для зонной плавки, которую подключали к газовой системе и включали продувку аргоном. Температуру печи устанавливали соответствующую температуре плавления эвтектической смеси LiF-NaF-KF для получения минимальной ширины расплавленной зоны, равной около 4 см при длине лодочки 26 см. После установления стабильной зоны жидкого расплава запускали устройство осевого перемещения лодочки, скорость движения которого варьировали от 0,3 до 1 см/ч. После окончательного застывания слитка соли за счет полного прохода лодочки через нагретую зону печи лодочку с солью возвращали в исходное положение и снова запускали устройство осевого перемещения. Полный цикл очистки расплава LiF-NaF-KF составлял 6 проходов. На рисунке 2.1 представлена фотография используемой установки зонной плавки.



Рисунок 2.1 – Внешний вид установки очистки расплава методом зонной плавки

После завершения очистки расплава LiF-NaF-KF лодочку с солью переносили в перчаточный бокс. Для определения эффективности очистки от примесных элементов из слитка соли отбирали шесть проб по его длине на равном расстоянии друг от друга. Анализ отобранных проб проводили методами ИСП-МС и восстановительного плавления. На рисунке 2.2 графически

изображено изменение концентрации некоторых примесных элементов по длине лодочки для разных скоростей её перемещения. Для удобства оценки эффективности очистки расплава изменение содержания примесных элементов по длине лодочки приведено в виде отношения их концентрации после очистки расплава к исходному содержанию в расплаве. Таким образом, относительная концентрация примеси меньше 100 % указывает на очистку расплава от примеси, а значения больше 100 % – на накопление примесей.

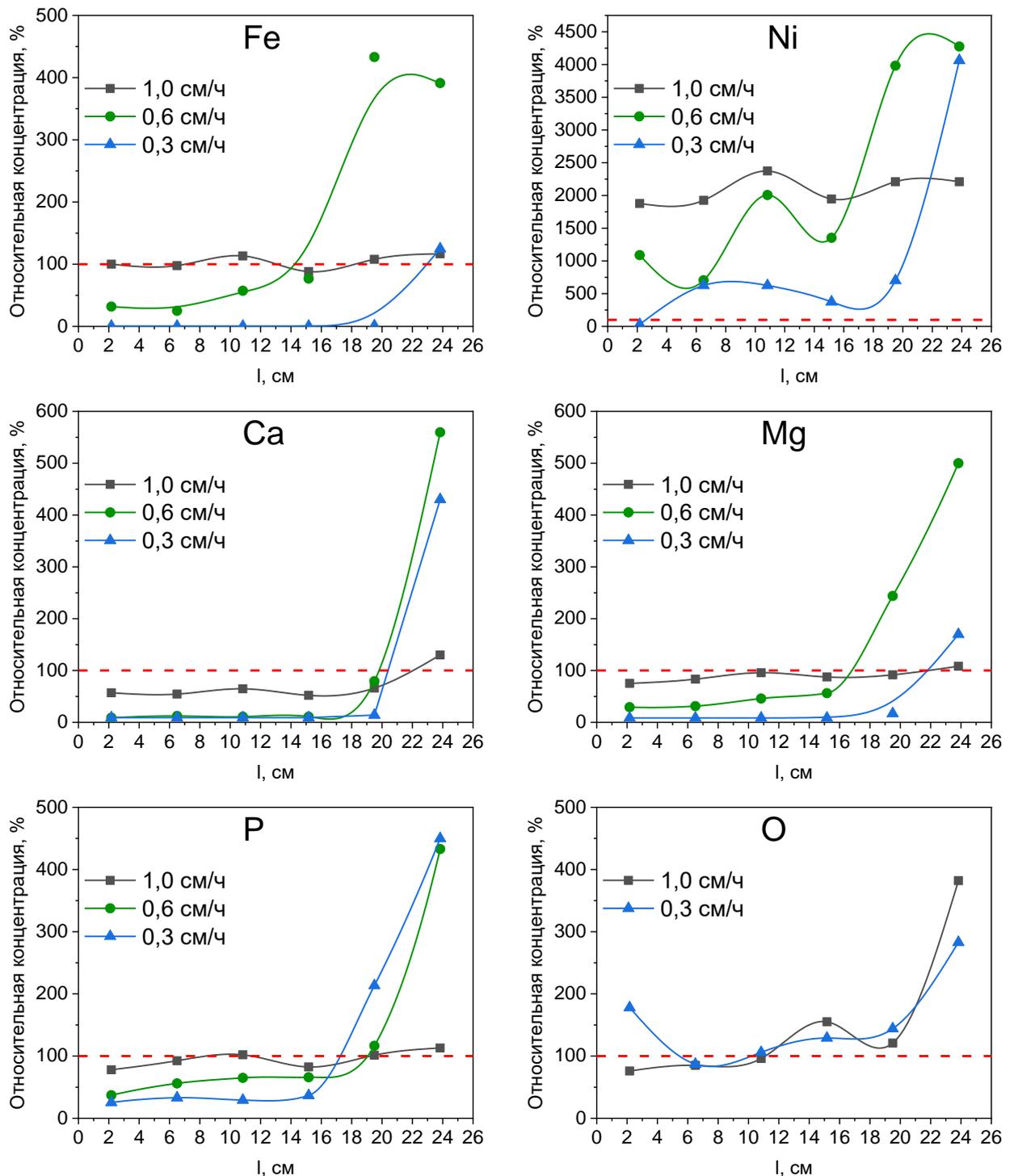


Рисунок 2.2 – Изменения относительной концентрации примесей в расплаве LiF-NaF-KF по длине лодочки при разных скоростях ее движения

Из представленных результатов видно, что снижение скорости перемещения лодочки положительно влияет на эффективность очистки расплава от таких примесей, как железо, кальций, магний и фосфор. При скорости движения лодочки 1 см/ч относительная концентрация примесей варьируется в пределах 60-100 %, т.е. снижение содержания примесей практически не происходит, в то время как при скорости движения 0,3 см/ч содержание железа, кальция и магния в первой половине лодочки снижается более, чем на порядок.

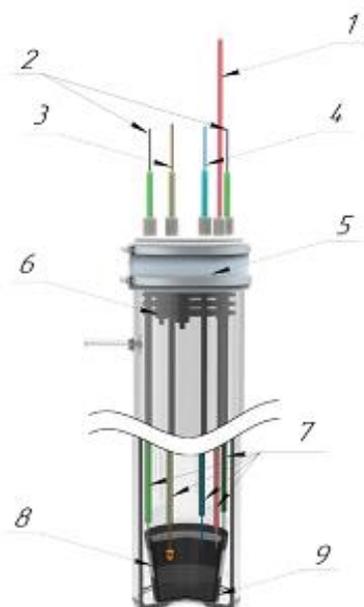
Содержание никеля во всех пробах значительно превышает начальное значение, что свидетельствует о коррозии никелевой лодочки при контакте с расплавом, при этом по характеру зависимостей видно, что содержание никеля по длине лодочки при скорости движения лодочки 1 см/ч остается практически постоянным, тогда как при более низких скоростях лодочки наблюдается увеличение концентрации никеля от головной к хвостовой части лодочки. Это означает, что, несмотря на накопление никеля в расплаве за счет коррозии, происходит его перераспределение по длине лодочки.

Содержание кислородных примесей остается приблизительно на одном уровне с их исходной концентрацией, а в хвостовой части слитка увеличивается. Это связано со взаимодействием паров соли с кварцевой трубой и попаданием продуктов ее коррозии в расплав.

Использование данного метода для очистки расплава LiF-NaF-KF позволяет снизить приблизительно в 10 раз концентрацию примесей электроотрицательных металлов, таких как кальций и магний, потенциалы восстановления которых во фторидных расплавах отрицательнее потенциала восстановления лития, натрия и калия. При этом высокое содержание кремния, никеля и кислорода в расплаве обуславливает необходимость дополнительной очистки.

2.2.2 Очистка расплава методом электролиза

Для очистки расплава LiF-NaF-KF очистной электролиз проводили в трехэлектродной ячейке, представляющей собой реторту из нержавеющей стали, в которую помещали тигель из стеклоуглерода (СУ-2000). Сверху реторту закрывали негерметичной крышкой из фторопласта с никелевыми тепловыми экранами и портами для ввода в пространство реторты электродов и термопары. Схема и общий вид ячейки для очистного электролиза представлен на рисунке 2.3. Ячейку помещали в печь сопротивления, расположенную в дне перчаточного бокса с инертной атмосферой аргона. В качестве анода использовали золотой электрод в виде диска диаметром 20 и высотой 1 мм, приваренный к токоподводу, изготовленному из золотой проволоки диаметром 1 мм (содержание золота 99,99 %). В качестве катода использовали тигель, на дно которого помещали металлический висмут. Токоподводом служила молибденовая проволока диаметром 1 мм (марки МЧ), один конец которой погружали непосредственно в жидкий висмут. В качестве квазиэлектрода сравнения использовали молибденовый электрод, изготовленный из проволоки диаметром 1 мм (марки МЧ).



- 1 – термопара; 2 – токоподводы к тиглю; 3 – золотой электрод;
 4 – молибденовый электрод; 5 – фторопластовая крышка; 6 – теплоотражающие экраны;
 7 – алундовые направляющие; 8 – металлическая манжета;
 9 – стеклоуглеродный тигель с жидким висмутом на дне (катод)

Рисунок 2.3 – Схема ячейки для очистного электролиза

Применение в качестве материала электрода висмута связано с возможным выделением на катоде металлического калия, давление паров которого при температуре плавления эвтектической смеси LiF-NaF-KF составляет 10 мм рт. ст., а при температуре 700 °С – 400 мм рт. ст. [27]. Калий неограниченно растворяется в висмуте при температуре выше 671 °С, а при более низких температурах образует интерметаллиды KBi_2 , K_2Bi_3 , K_5Bi_4 , K_3Bi [61].

Навеску плава LiF-NaF-KF, полученного методом сплавления с KHF_2 , массой 150 г и металлический висмут массой 40 г помещали в стеклоуглеродный тигель, после чего производили нагрев до температуры 700 °С в течение 2 ч. При достижении рабочей температуры в расплав опускали золотой анод, а также молибденовые катодный токоподвод и квазиэлектрод сравнения. В качестве источника тока использовали потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT 302N.

Электролиз вели ступенчато в гальваностатическом режиме. Для выбора начального тока электролиза проводили съемку циклической вольтамперограммы (ЦВА) (рисунок 2.4) на золотом электроде в анодную область со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с, на которой можно выделить волну (а), относящуюся к процессу окисления ионов кислорода из расплава, и волну (б), соответствующую процессу растворения золотого электрода [24, 60]. Очевидно, что процесс окисления ионов кислорода при данных условиях развертки потенциала не является обратимым, т.к. ток на вольтамперограмме остается положительным в диапазоне от 0,8 В и более. Это происходит за счет того, что окисленные на золотом электроде ионы до газообразного кислорода

в виде пузырьков газа срываются с поверхности электрода, что приводит к отводу продуктов анодной реакции от электрода и, как следствие, отсутствию катодного пика на вольтамперограмме.

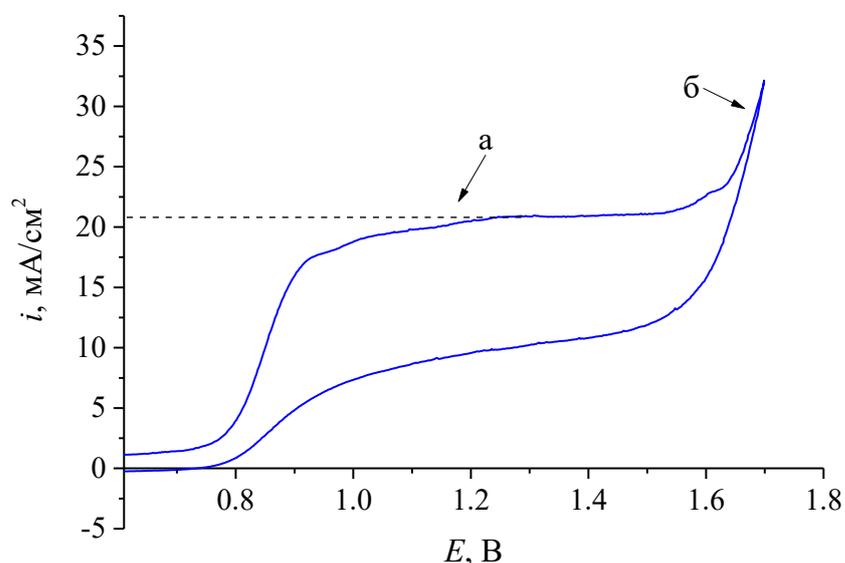


Рисунок 2.4 – Циклическая вольтамперограмма расплава LiF-NaF-KF. Рабочий электрод – Au, вспомогательный электрод – Вi, квазиэлектрод сравнения – Мо

Предельный ток при проведении очистного электролиза в наших условиях лимитировался диффузией ионов кислорода к аноду. При превышении предельного тока начинался процесс растворения золота с анода, которое в дальнейшем восстанавливалось в объеме расплава за счет окисления более электроотрицательных примесей, таких как хром, железо, никель. Катодный процесс восстановления на висмутовом электроде не мог являться лимитирующей стадией, так как в случае достижения предельного тока восстановления примесей из расплава начинался процесс восстановления на катоде наиболее положительного компонента расплава – калия, который образовывал сплав с висмутом. После отключения электролиза электроотрицательный по отношению к основным примесным компонентам расплава калий окислялся, восстанавливая примеси на границе раздела фаз жидкий висмут-расплавленная соль.

Для оценки предельного тока очистного электролиза использовали ЦВА (рисунок 2.4), плотность тока волны окисления ионов кислородсодержащих примесей на которой составляла $21,5 \text{ mA/cm}^2$. Так как съемка ЦВА проводилась при скорости развертки потенциала 50 mV/s , можно считать, что в каждой точке ЦВА достигалось квази-стационарное состояние, поэтому ток волны окисления ионов кислородсодержащих примесей был близок к предельному диффузионному току. В качестве начальной плотности тока электролиза выбрали значение, соответствующее $1/3$ от предельного тока – $7,5 \text{ mA/cm}^2$. Электролиз вели до того момента, когда потенциал золотого анода резко смещался в положительную сторону, что свидетельствовало о снижении концентрации ионов кислорода в расплаве до значений, при которых скорость

диффузии ионов к границе раздела фаз электрод-расплав была ниже скорости их электрохимического окисления, и начале процесса растворения ионов золота с поверхности электрода. В таком случае плотность тока электролиза снижали. Изменение напряжения в течение очистного электролиза показано на рисунке 2.5.

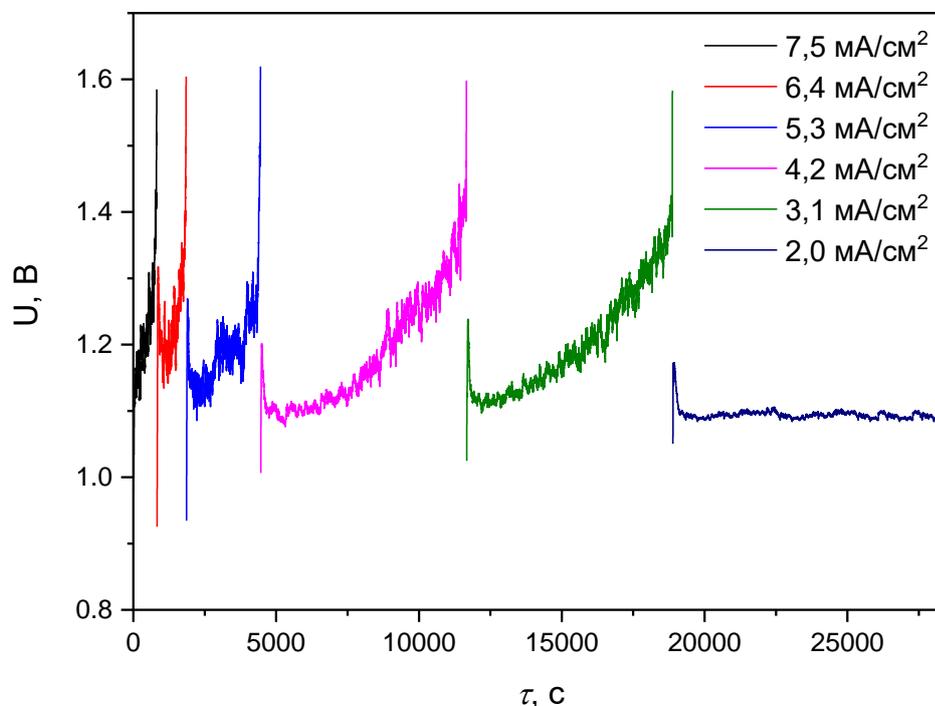


Рисунок 2.5 – Изменение потенциала золотого анода в процессе электролиза

После каждой ступени электролиза снимали линейную вольтамперограмму на золотом электроде в катодную область относительно молибденового квазиэлектрода сравнения. Скорость развертки потенциала составляла 100 мВ/с. В анодной области вольтамперограмм (рисунок 2.6) присутствуют волны, соответствующие процессу окисления ионов кислорода из расплава (а) и процессу растворения золота с рабочего электрода (б). Смещение потенциала пика окисления кислорода на вольтамперограммах связано как с изменением потенциала квазиэлектрода сравнения ввиду изменения окислительно-восстановительного потенциала расплава, который смещается в отрицательную сторону за счет уменьшения концентрации примесей в электролите, так и со смещением потенциала окисления кислорода за счет уменьшения активности его ионов в расплаве, связанным со снижением концентрации. Плотность тока пика, соответствующего процессу окисления кислорода на аноде, снизилась в 3 раза с 21,5 до 7,2 мА/см², что подтверждает снижение кислородных примесей.

После остановки электролиза и охлаждения ячейки плав соли LiF-NaF-KF извлекали из стеклоуглеродного тигля, механически отделяли от висмута и снова переплавляли. Фотографии охлажденного плава соли LiF-NaF-KF с висмутом на дне и переплавленного (без висмута) приведены на рисунке 2.7.

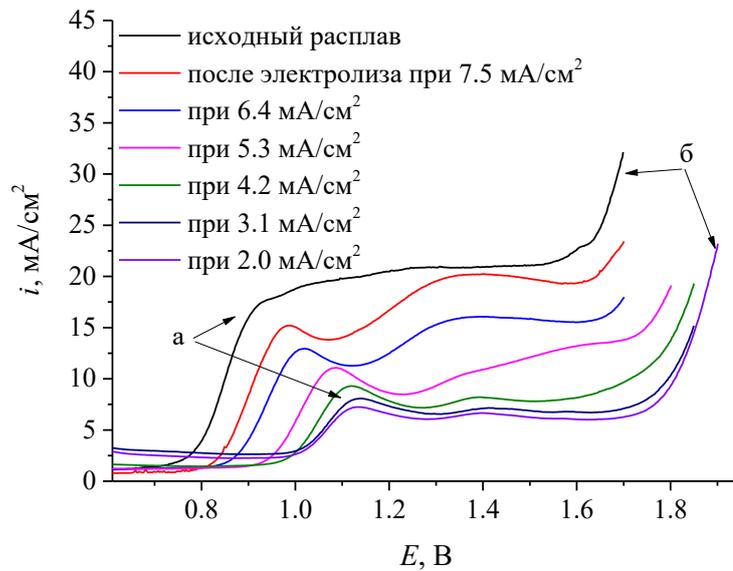


Рисунок 2.6 – Линейные вольтамперограммы на золотом рабочем электроде. Вспомогательный электрод – Вi, квазиэлектрод сравнения – Мо



Рисунок 2.7 – Фотографии охлажденного плава соли LiF-NaF-KF после очистного электролиза с висмутом на дне (А, Б) и переплавленного (В)

После переплавки соли LiF-NaF-KF из расплава отбирали пробу для анализа на содержание примесей методами ИСП-МС и восстановительного плавления. Результаты химического анализа соли LiF-NaF-KF после очистного электролиза приведены в таблице 2.1. Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод о том, что очистной электролиз позволяет эффективно удалять из расплава не только катионные примеси электроположительных металлов (железо, хром, медь, никель), но и примеси серы, фосфора и кремния, при этом суммарное содержание кислородных примесей также значительно снижается.

Таблица 2.1 – Результаты анализа плава после очистного электролиза

Элемент	Содержание, мас.%	Элемент	Содержание, мас.%
Al	0,0030	Mg	0,0014
Ca	0,0057	Ni	< 0,0001
Cr	0,0007	P	0,0015
Cu	0,0004	S	0,0036
Bi	0,0045	Si	0,0031
Fe	0,0024	O	0,0105

С уменьшением плотности тока очистного электролиза снижается его производительность. При плотности тока $2,0 \text{ mA/cm}^2$ (сила тока 20 мА) электролиз в течение 165 мин привел к снижению плотности тока пика на вольтамперограммах (рисунок 2.6) на 10 %: с $8,0$ до $7,8 \text{ mA/cm}^2$. Содержание кислородных примесей в расплаве составило 105 ppm, что находится на том же уровне, что и в расплаве, полученном методом прямого сплавления фторидов лития и натрия с фторидом калия, предварительно очищенным методом зонной плавки.

Для дальнейшего снижения концентрации кислородных примесей и повышения производительности очистного электролиза были внесены изменения в конструкцию электрохимической ячейки: в качестве анода использовали стеклоуглеродный тигель (СУ-2000), одновременно являющийся контейнером для очищаемого солевого расплава, катодом служил графитовый тигель с расплавом висмута на молибденовом подвесе. В качестве квазиэлектрода сравнения также использовали молибденовый электрод. Электролиз вели в ячейке меньшего размера, загрузка соли составляла 50 г.

Изменение напряжения анода в процессе дополнительного очистного электролиза при расчетной плотности тока $1,5 \text{ mA/cm}^2$ с использованием стеклоуглеродного анода представлено на рисунке 2.8.

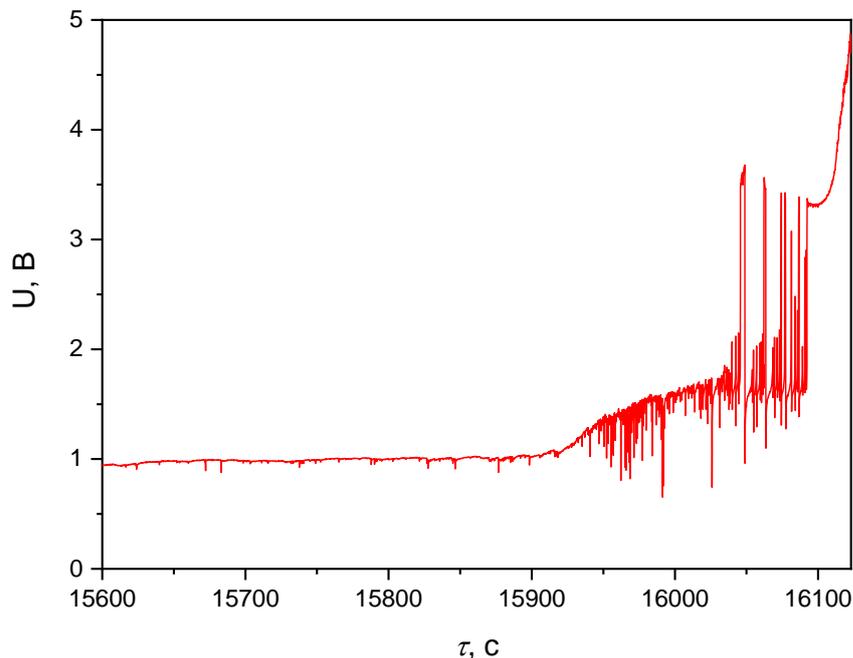


Рисунок 2.8 – Изменение потенциала анода во время дополнительного очистного электролиза с графитовым анодом и висмутовым катодом

Условно процесс электролиза можно разбить на три этапа. Изначально в процессе электролиза происходит разряд ионов кислорода на аноде с образованием CO/CO_2 , и напряжение на аноде практически не меняется в течение 15900 с. После того, как концентрация кислородсодержащих примесей в расплаве снижается до значений, при которых за счет

диффузии не обеспечивается достаточный приток ионов к аноду, наблюдается переходный процесс, связанный с образованием фреонов ($C_xO_yF_z$, C_xF_y) [62], который проявляется увеличением напряжения на аноде и приводит к появлению большого количества скачков напряжения. На третьем этапе потенциал анода резко увеличивается за счет пассивации поверхности анода пленкой фреона-14 (CF_4) и выхода электрохимической системы на анодный эффект, что служило сигналом для отключения электролиза.

Ввиду небольших начальных концентраций кислорода в расплаве после очистного электролиза в процессе доочистки соль $LiF-NaF-KF$ не загрязнялась видимыми примесями графита, оставаясь прозрачной в расплавленном состоянии и белой – в застывшем виде (рисунок 2.9).

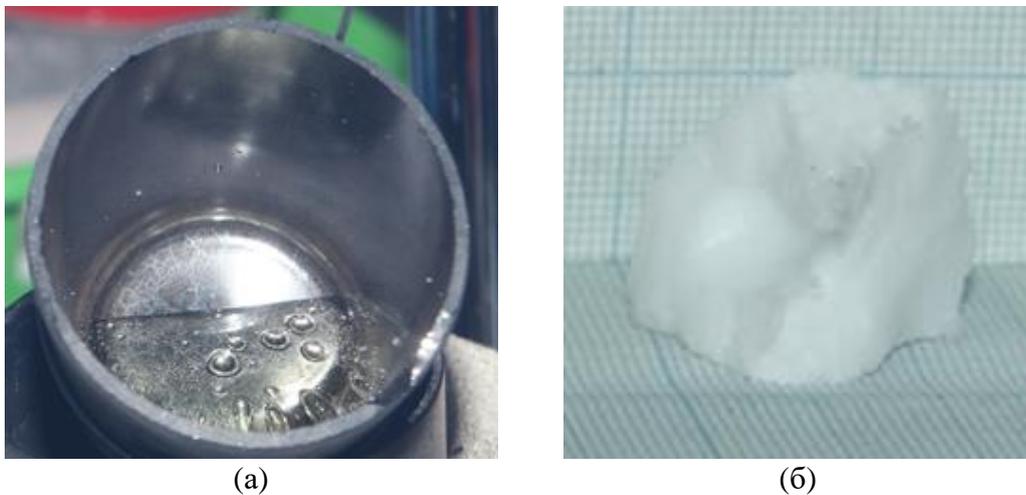


Рисунок 2.9 – Фотография расплава (а) и застывшего плава соли $LiF-NaF-KF$ (б)

Стоит отметить, что использование в качестве анода стеклоуглеродного тигля приводит к получению чистого расплава только при условии изначально низкого содержания кислородных примесей, т.к. в процессе очистного электролиза происходит частичное разрушение тигля, в том числе за счет механического разрушения, вследствие чего в расплаве появляются примеси в виде взвеси частиц графита. Если использовать очистной электролиз сразу после сплавления исходных фторидов, без предварительной очистки методом электролиза с использованием золотого анода, получаемый в результате расплав необходимо будет подвергать дополнительной очистке фильтрацией от нерастворимых примесей.

На рисунке 2.10 представлена циклическая вольтамперограмма расплава после дополнительного очистного электролиза, на которой отсутствует видимый пик в интервале потенциалов, соответствующих процессу окисления кислорода на аноде – 0,5-0,8 В отрицательнее волны окисления золота, при этом плотность тока в указанном интервале потенциалов не превышает $1,5 \text{ mA/cm}^2$.

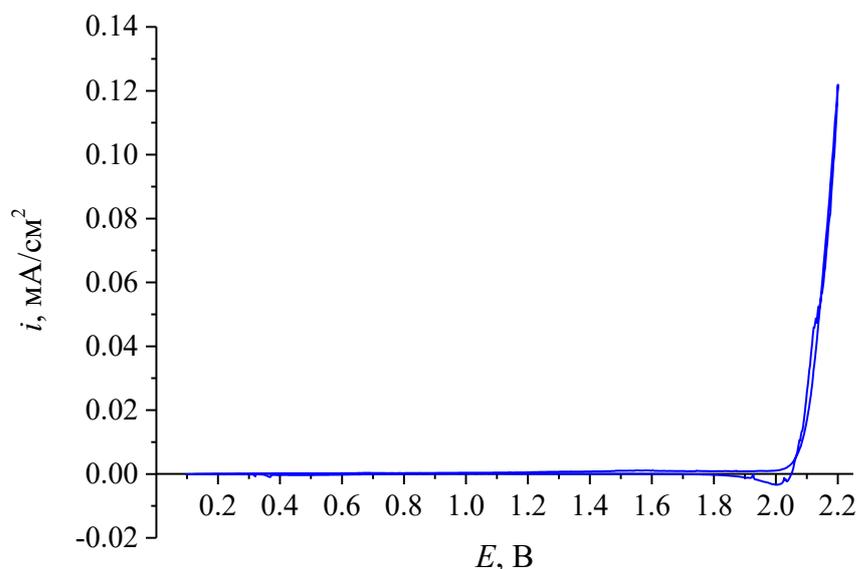


Рисунок 2.10 – Циклическая вольтамперограмма расплава LiF-NaF-KF на золотом рабочем электроде после доочистки электролизом с использованием стеклоуглеродного анода

Аналогичным способом проводили очистку расплава, полученного путем сплавления с фторидом калия, предварительно очищенного методом зонной плавки. В таблице 2.2 приведены результаты анализов проб расплавов после дополнительной очистки электролизом с использованием в качестве анода стеклоуглеродного тигля.

Таблица 2.2 – Содержание примесей в расплавах после финальной очистки электролизом

Элемент	Содержание примеси, мас.%	
	Прямое сплавление фторидов	Сплавление с KF·HF
Al	0,0030	0,0018
Ca	0,0397	0,0067
Cr	< 0,0001	0,0001
Cu	0,0002	0,0003
Fe	0,0004	0,0004
Mg	0,0009	0,0010
Ni	< 0,0001	< 0,0001
P	< 0,0010	< 0,0010
S	< 0,0010	< 0,001
Si	0,0031	0,0018
O	0,0010	0,0007

Из сравнения результатов аналитического контроля, представленных в таблицах 1.7 и 2.2, видно, что содержание таких примесей, как никель, хром, медь и кислород в результате очистки расплава было снижено до уровня менее 0,001 мас.%, а суммарное содержание определяемых примесей составило менее 0,061 мас.% для расплава, полученного прямым сплавлением фторидов, и 0,021 мас.% для расплава, полученного методом сплавления с KHF₂.

2.3 Метод определения концентрации кислородных примесей с использованием квадратноволновой вольтамперометрии

В расплавленных галогенидных солях щелочных металлов кислород может находиться в виде ионов оксида (O^{2-}) и гидроксида (OH^-), а также образовывать ионы пероксида (O_2^{2-}) и супероксида (O_2^-) [63]. При этом последние, как правило, образуются в хлоридных расплавах, в то время как во фторидных расплавах их доля мала [64]. Метод определения концентрации кислородных примесей во фторидных расплавах основан на электрохимическом окислении ионов кислорода на аноде по реакциям (2.14) и (2.15):



Для реализации реакции (2.15) необходимо, чтобы выполнялось условие: материал анода должен быть индифферентным по отношению к исследуемому расплаву (химически стойкий) и его электрохимический потенциал растворения должен быть положительнее потенциала разряда ионов кислорода. Этим условиям во фторидных расплавах отвечает золото.

Метод хроновольтамперометрии подразумевает поляризацию рабочего электрода с фиксированной поверхностью, при которой его потенциал с определенной скоростью смещают от равновесного значения в соответствии с выражением:

$$E(t) = E_0 + vt, \quad (2.16)$$

где E_0 – начальный потенциал рабочего электрода до его поляризации, В;

$E(t)$ – потенциал рабочего электрода во времени при его поляризации, В;

v – скорость развертки потенциала, В/с.

При этом через электрод начинает протекать ток, обусловленный, например, окислением ионов кислорода O^{2-} до газообразного кислорода. Процесс окисления ионов кислорода протекает до тех пор, пока в приэлектродном слое у рабочего электрода их концентрация не падает до нуля. После этого происходит резкое снижение тока. Пример изменения потенциала и тока рабочего электрода при линейной развертке потенциала приведен на рисунке 2.11.

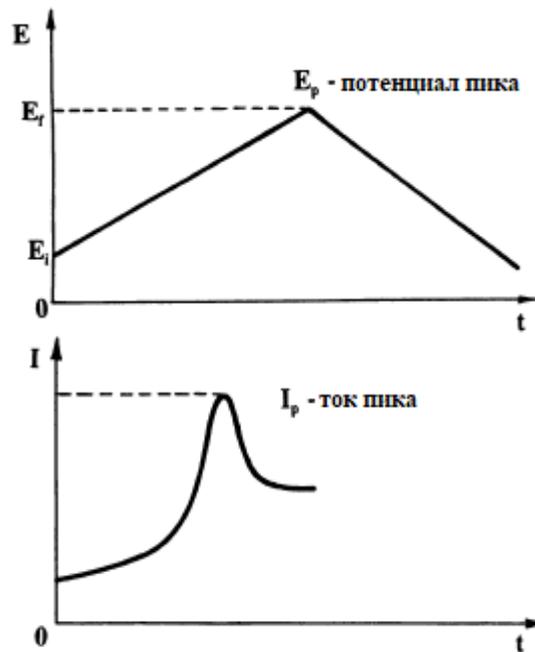


Рисунок 2.11 – Примеры изменения электрических характеристик рабочего электрода при линейной развертке его потенциала в методе хроновольтамперметрии

Применение метода хроновольтамперметрии для контроля кислорода основано на том, что величина тока пика прямо пропорциональна концентрации электроактивных ионов (в частности, ионов кислорода) в исследуемом расплавленном электролите и в зависимости от характера лимитирующей стадии электродного процесса может описываться следующими уравнениями [65]:

$$i_p = 0,4463(nF)^{3/2}C_0(Dv/RT)^{1/2}; \quad (2.17)$$

$$i_p = 0,496nFC_0(\alpha nFDv/RT)^{1/2}; \quad (2.18)$$

$$i_p = 1,082n^{1/2}F^{3/2}(Dv)^{1/2}C_0(\pi RT)^{-1/2}, \quad (2.19)$$

где i_p – плотность тока пика, А/см²;

n – число электронов, принимающих участие в реакции;

F – число Фарадея, 96487 Кл/моль;

C_0 – концентрация электроактивных ионов в объеме электролита, моль/см³;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура электролита, К;

v – скорость развертки потенциала, В/с;

D – коэффициент диффузии электроактивных ионов в электролите, см²/с;

α – коэффициент переноса заряда.

Квадратно-волновая вольтамперометрия является разновидностью инверсионного вольтамперного анализа [66], при котором поляризацию рабочего электрода осуществляют путем смещения его потенциала импульсами перенапряжения «прямоугольной формы» с частотой реверса потенциала электрода от 2 Гц. В качестве отклика системы при этом регистрируют ток прямого и обратного процесса, а также результирующий ток. Пример схемы изменения электрических характеристик рабочего электрода при использовании данного метода приведен на рисунке 2.12. В сравнении с классической хроновольтамперометрией метод квадратно-волновой вольтамперометрии позволяет уменьшить влияние изменения концентраций окисленных и восстановленных электроактивных ионов, принимающих участие в исследуемом электродном процессе. Практически это проявляется в усилении регистрируемого сигнала результирующего тока и формировании более четких пиков тока исследуемого процесса.

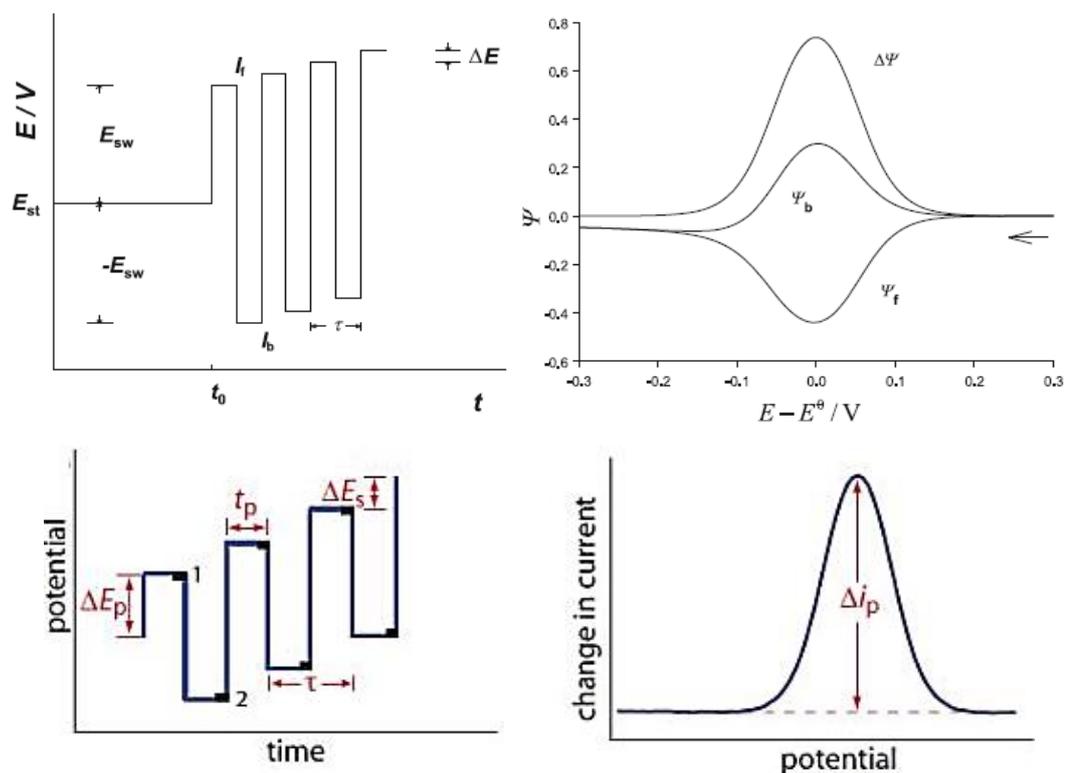


Рисунок 2.12 – Примеры изменения электрических характеристик рабочего электрода при развертке его потенциала в методе квадратно-волновой вольтамперометрии [66]

По величине тока пика окисления, относящегося к выделению на электроде кислорода, можно определить концентрацию кислородных примесей в расплаве. Сила тока прямо пропорциональна числу участвующих в реакции электронов, молярной массе электроактивной примеси, площади электрода, квадратному корню частоты развертки потенциала, квадратному корню коэффициента диффузии и концентрации примеси. Для определения содержания кислорода необходимо зафиксировать все параметры и получить зависимость величины тока пика от концентрации оксидных ионов в солевом плаве.

Число электронов, участвующих в реакции, и молекулярная масса для реакции (2.14), равно 2 и 32, соответственно. Частота развертки потенциала при съемке квадратноволновых вольтамперограмм должна быть выбрана такой, чтобы интенсивность пика тока окисления ионов кислородсодержащих примесей на рабочем электроде была максимальной.

Коэффициент диффузии зависит от температуры, поэтому необходимо точно и надежно зафиксировать температуру расплава.

Ввиду того, что измеряемый сигнал – ток пика выделения кислорода – прямо пропорционален площади электрода, важно, чтобы площадь электрода не изменялась в процессе проведения экспериментов. С этой целью использовали золотой рабочий электрод с изолятором из нитрида бора для изоляции трехфазной границы расплав-электрод-газовая атмосфера и фиксации площади рабочей поверхности. Фотографии золотого электрода представлены на рисунке 2.13. При использовании электрода такой конструкции изменения уровня расплава в тигле не будут влиять на площадь поверхности электрода.

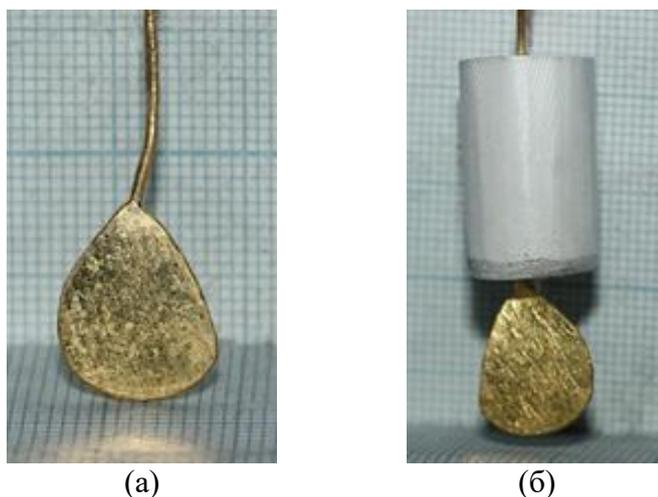
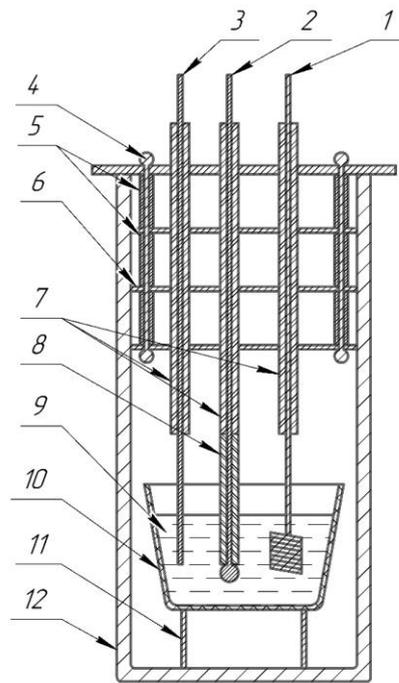


Рисунок 2.13 – Фотография золотого электрода без изолятора (а) и с изолятором BN (б)

Схематическое изображение ячейки приведено на рисунке 2.14. Ячейка состояла из никелевой ампулы (12), внутри которой на подставке (11) устанавливался стеклоуглеродный тигель (10) с расплавом (9). В расплав опускался рабочий золотой электрод (2), изготовленный из золотой проволоки (чистота 99,9 %), вспомогательный электрод (1), представляющий собой графитовый тигель с расплавленным висмутом и молибденовым токоподводом, и квазиэлектрод сравнения (3) из молибдена. Для предотвращения контакта электродов с никелевыми тепловыми экранами (6), на электродах установлены алундовые изоляторы (7). Токоподвод рабочего электрода был экранирован от расплава изолятором из нитрида бора (8) для того, чтобы обеспечить постоянство площади электрода во время измерений. Тепловые экраны (6) крепились к никелевой крышке ячейки с помощью подвесов (4) из никелевой проволоки и разделителей (5) из медной трубки.



1 – вспомогательный электрод; 2 – золотой рабочий электрод; 3 – молибденовый квазиэлектрод сравнения; 4 – никелевые подвесы; 5 – соломка из медной трубки; 6 – тепловые экраны; 7 – алундовые изоляторы; 8 – изолятор из нитрида бора; 9 – расплав LiF-NaF-KF; 10 – стеклоуглеродный тигель; 11 – никелевая подставка; 12 – никелевая ампула

Рисунок 2.14 – Схематическое изображение электрохимической ячейки

На рисунке 2.15 в качестве примера приведена квадратно-волновая вольтамперограмма, полученная в расплаве LiF-NaF-KF с содержанием кислородных примесей 75 ppm, полученная на золотом рабочем электроде при частоте развертки потенциала 200 Гц, на которой видны пик, соответствующий окислению ионов кислорода из расплава (а), и волна, соответствующая растворению материала электрода – золота (б). Осцилляции между ними связаны с изменениями площади поверхности электрода из-за роста и отрыва пузырьков воздуха, образующихся на поверхности рабочего электрода.

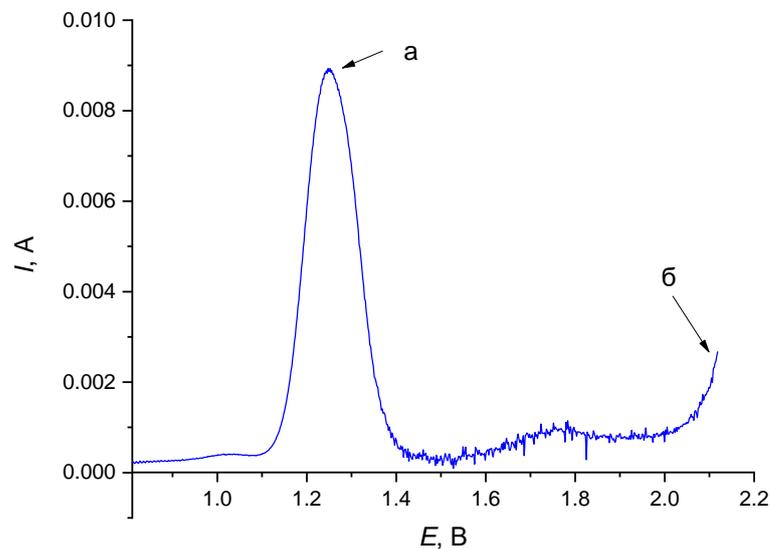


Рисунок 2.15 – Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава LiF-NaF-KF

Для того, чтобы подтвердить тот факт, что представленные на рисунке 2.15 пики (а) относятся к процессу окисления кислорода, который протекает в диффузионном режиме, т.е. процесс лимитируется именно диффузией ионов кислорода к золотому электроду, было определено количество электронов, участвующих в реакции и построена зависимость тока пика от квадратного корня частоты реверса потенциала.

Расчет числа электронов проводили по формуле (2.20):

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \quad (2.20)$$

где $W_{1/2}$ – значение полуширины пика;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура, К;

n – число электронов, участвующих в реакции;

F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль.

Полуширину пика определяли при помощи функции анализа пика ПО Nova 1.11.

На рисунке 2.12 приведена квадратно-волновая вольтамперограмма расплава LiF-NaF-KF с добавкой Li₂O, соответствующей 66,9 ppm кислорода при 700 °С и частоте реверса потенциала 200 Гц. Значение полуширины пика составило 0,151 В, что соответствует $n = 1,95$.

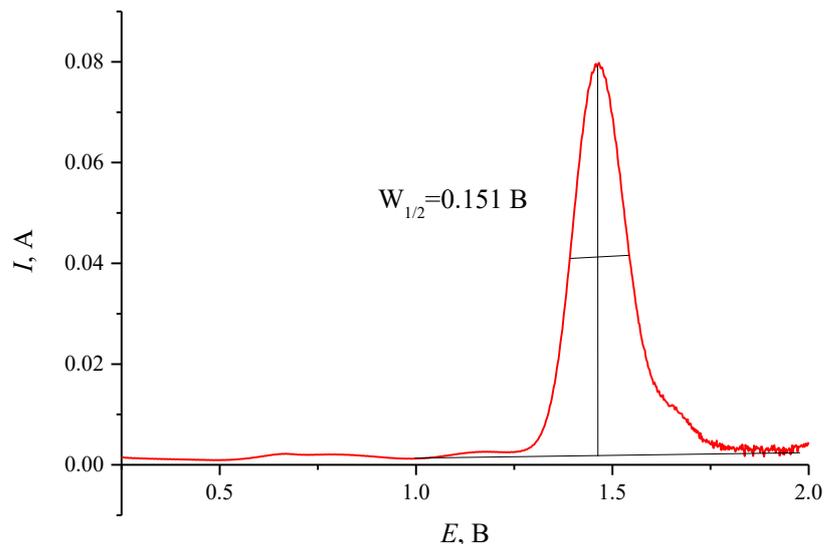


Рисунок 2.12 – Расчет полуширины пика окисления ионов кислорода

Таким образом, было подтверждено, что пик относится к окислительной реакции, в которой участвуют два электрона, как и в процессе окисления кислорода.

На рисунке 2.13 (а) представлены квадратно-волновые вольтамперограммы с частотой реверса потенциала от 9 до 200 Гц и зависимость тока пика от квадратного корня частоты реверса

потенциала. Линейный характер зависимости тока пика от квадратного корня частоты развертки потенциала свидетельствует о том, что скорость окислительного процесса, протекающего на золотом электроде, лимитируется диффузией ионов к поверхности, что позволяет утверждать о прямой зависимости тока пика от концентрации ионов кислорода в расплаве.

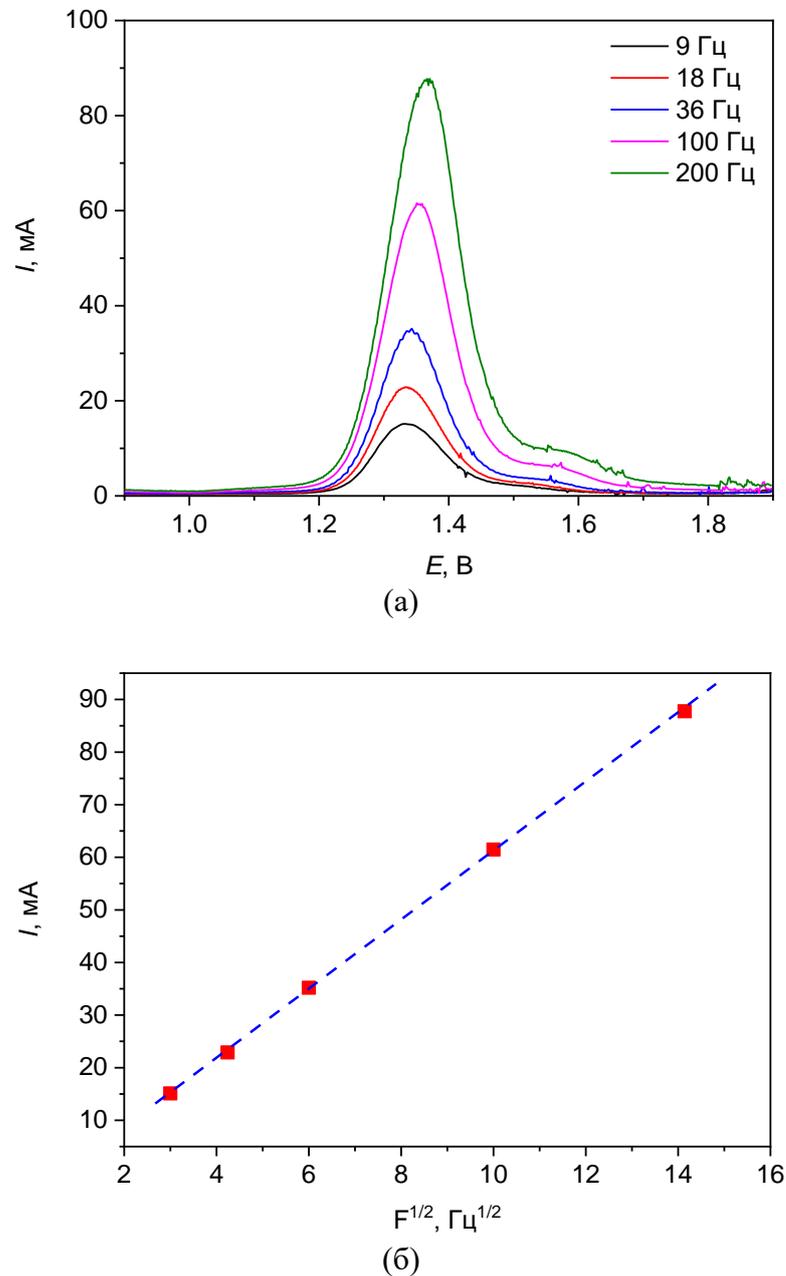


Рисунок 2.13 – Квадратноволновые вольтамперограммы расплава LiF-NaF-KF с добавкой 82,5 ppm O^{2-} при температуре 700 °C (а), и зависимость тока пика от квадратного корня частоты реверса потенциала (б)

Для определения оптимальных параметров проведения вольтамперометрического анализа были сняты квадратные вольтамперограммы расплава LiF-NaF-KF при температурах от 600 до 750 °C (рисунок 2.14). Очевидно, что увеличение частоты реверса потенциала (рисунок 2.13 (а)) значительно увеличивает ток пика, что в конечном счете увеличивает точность определения

содержания кислорода. Температура оказывает значительно меньшее влияние на ток пика (рисунок 2.14). Исходя из полученных результатов, для оценки содержания кислорода в расплаве LiF-NaF-KF производили съемку квадратноволновых вольтамперограмм при температуре 700 °C и с частотой реверса потенциала 200 Гц.

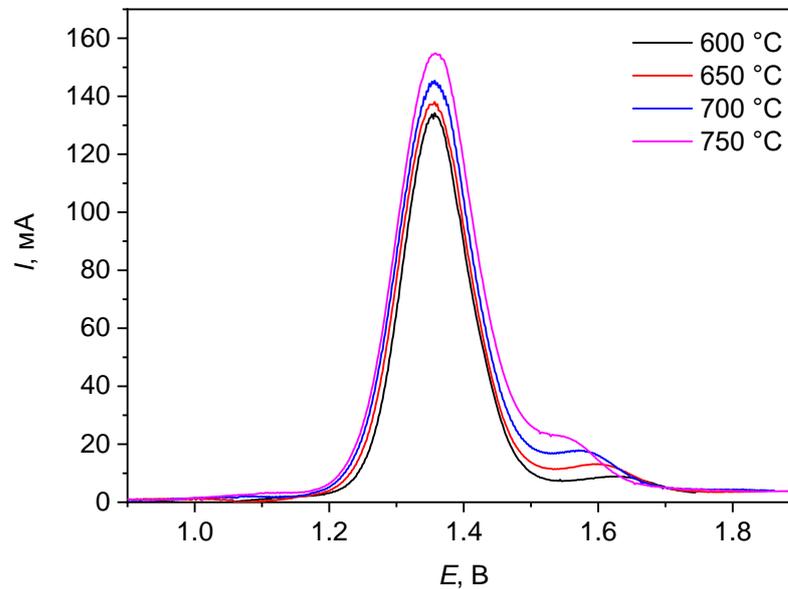


Рисунок 2.14 – Квадратноволновые вольтамперограммы расплава LiF-NaF-KF с добавкой 141,1 ppm O²⁻ при частоте реверса потенциала 200 Гц

Для проведения количественного анализа расплава LiF-NaF-KF на содержание кислородных примесей необходимо предварительно построить экспериментальную зависимость тока пика окисления ионов кислорода от их концентрации. Для построения данной зависимости в расплав, очищенный методом электролиза, вводили определенные навески оксида лития и выдерживали до полного их растворения. Чтобы убедиться, что вся навеска полностью попала в расплав, стеклоглеродный тигель с расплавом в нагретом состоянии извлекали из печи и вносили навески напрямую с никелевого сбрасывателя в жидкий расплав. Относительно высокая температура (700 °C) и небольшие массы навесок (2-2,5 мг) способствовали быстрому растворению Li₂O в расплаве LiF-NaF-KF, что фиксировалось как прекращением роста тока пика на квадратноволновых вольтамперограммах, так и визуальным отсутствием белых нерастворенных частиц в расплаве. Среднее время растворения навесок составляло 2,5-3 ч, после чего расплав выдерживали в течение не менее 10 ч, каждые 2 ч снимая квадратноволновые вольтамперограммы.

Расчетное заданное значение содержания кислорода в расплаве (массовую долю кислорода ω) вычисляли по формуле (2.21):

$$\omega = \frac{m_O}{m_{FLiNaK} + m_{Li_2O}} \cdot 100\% \quad (2.21)$$

где m_{FLiNaK} – масса навески соли LiF-NaF-KF, мг;

m_O – содержание кислорода в мг, рассчитанное из добавленной навески оксида лития Li_2O по формуле (2.22):

$$m_O = \frac{m_{Li_2O} \cdot M_O}{M_{Li_2O}} \quad (2.22)$$

где m_{Li_2O} – расчетная масса навески оксида лития, мг;

M_O – атомная масса кислорода, 15,99 а.е.м.;

M_{Li_2O} – атомная масса оксида лития, 29,94 а.е.м.

Для взятия навески соли LiF-NaF-KF использовали весы САРТОГОСМ СЕ623-С (Госреестр СИ № 50838-12, класс точности II (высокий) по ГОСТ OIML R 76-1-2011, пределы допускаемой погрешности при взвешивании до 50 г составляют ± 5 мг). Навеску Li_2O отбирали на весах ВЛ-84В (Госреестр СИ № 71442-18, класс точности I (специальный) по ГОСТ OIML R 76-1-2011, пределы допускаемой погрешности при взвешивании до 50 г составляют $\pm 0,5$ мг) в пластмассовый герметичный контейнер. После внесения навески в расплав повторно взвешивали контейнер. Для учета остатков оксида лития в контейнере, который оставался на его стенках ввиду того, что оксид лития представлял собой мелкодисперсный порошок, при расчете массы навески оксида лития использовали разность масс контейнера с оксидом лития и контейнера после сброса навески в расплав. Также учитывали содержание основного вещества – массовой доли оксида лития в навеске в соответствии с п.3.4 ГОСТ 4212-2016:

$$m_{Li_2O} = \frac{\Delta m \cdot 100\%}{\mu} \quad (2.23)$$

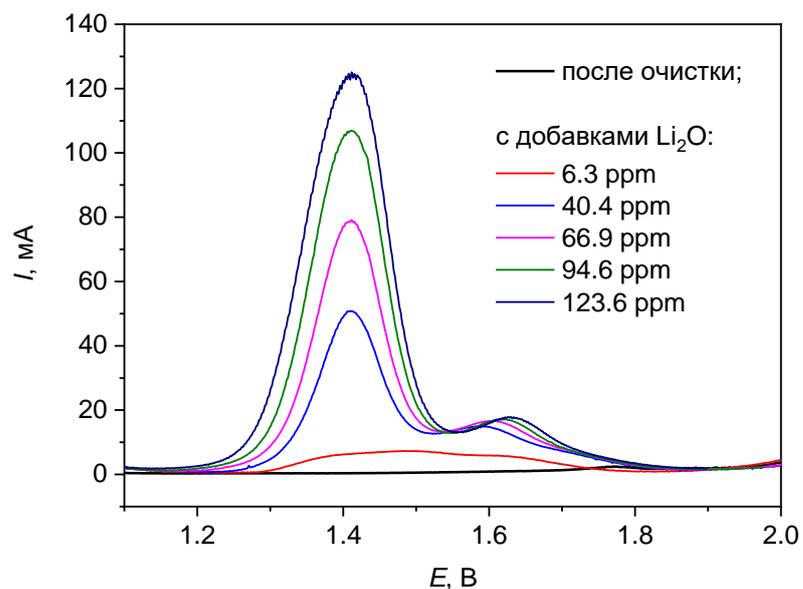
где Δm – разность масс контейнера с оксидом лития и контейнера после сброса навески в расплав;

μ – концентрация основного вещества в навеске оксида лития, мас.% ($\mu=99,3$ % из Паспорта качества синтезированного Li_2O , погрешность методики измерений массовой доли оксида лития $\delta = \pm 1,4$ %).

Во всех случаях ток пика окисления кислорода в течение 12 часов изменялся в пределах ± 1 мА (таблица 2.3). Квадратноволновые вольтамперограммы полученных расплавов при температуре 700 °С и с частотой реверса потенциала 200 Гц приведены на рисунке 2.15.

Таблица 2.3 – Экспериментальные значения токов пика окисления кислорода

Масса навески Li_2O , г	Расчетное содержание кислорода, ppm	Значение тока пика, mA	Среднее значение тока пика I , mA
0,0005	6,3	7,31 7,23 6,84 6,44	6,95
0,0020	40,4	50,85 51,26 51,28 50,78 51,04	51,04
0,0021	66,9	79,19 81,33 81,74 81,54 82,33 81,83 82,76 81,98 83,63	81,81
0,0022	94,6	106,88 107,33 107,46 107,82 108,29 108,15	107,66
0,0023	123,6	125,07 125,64 125,70 126,97 125,49	125,77

Рисунок 2.15 – Квадратноволновые вольтамперограммы расплава LiF-NaF-KF с различным содержанием кислородных примесей

На рисунке 2.16 представлена полученная градуировочная зависимость тока пика от расчетного значения содержания ионов кислорода, рассчитанного исходя из масс добавок оксида лития.

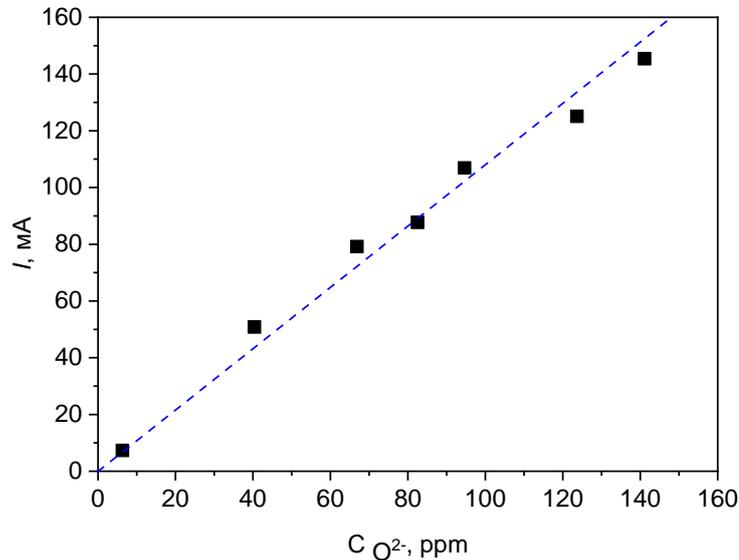


Рисунок 2.16 – Зависимость тока пика от содержания ионов кислорода в расплаве

Величина тока пика прямо пропорционально увеличивается с концентрацией ионов кислорода в расплаве. Линейный характер этой зависимости (рисунок 2.16) описывается уравнением (2.24) (коэффициент корреляции $R = 0,997$):

$$I = 1,0965 \cdot C_{O} \quad (2.24)$$

Пересечение с осью абсцисс в нуле указывает на ничтожно малую концентрацию кислорода в исходном расплаве LiF-NaF-KF.

Используя установленную зависимость (2.24) и средние значения тока пика из таблицы 2.3, пересчитали значения концентрации кислорода в расплаве $C_{O(расч)}$, нашли разницу между C_{O} и $C_{O(расч)}$ и оценили погрешность измерения концентрации кислорода с использованием установленной зависимости. Относительная погрешность измерения концентрации кислорода с использованием установленной зависимости не превышает $\pm 15\%$.

2.4 Апробация метода определения концентрации кислородных примесей с использованием квадратно-волновой вольтамперометрии

Расплавы после сплавления, после очистки методами зонной плавки, и электролиза анализировали на содержание кислорода по описанной выше методике. Полученные квадратно-волновые вольтамперограммы представлены на рисунке 2.17, а численные значения тока пика и расчетные концентрации приведены в таблице 2.4.

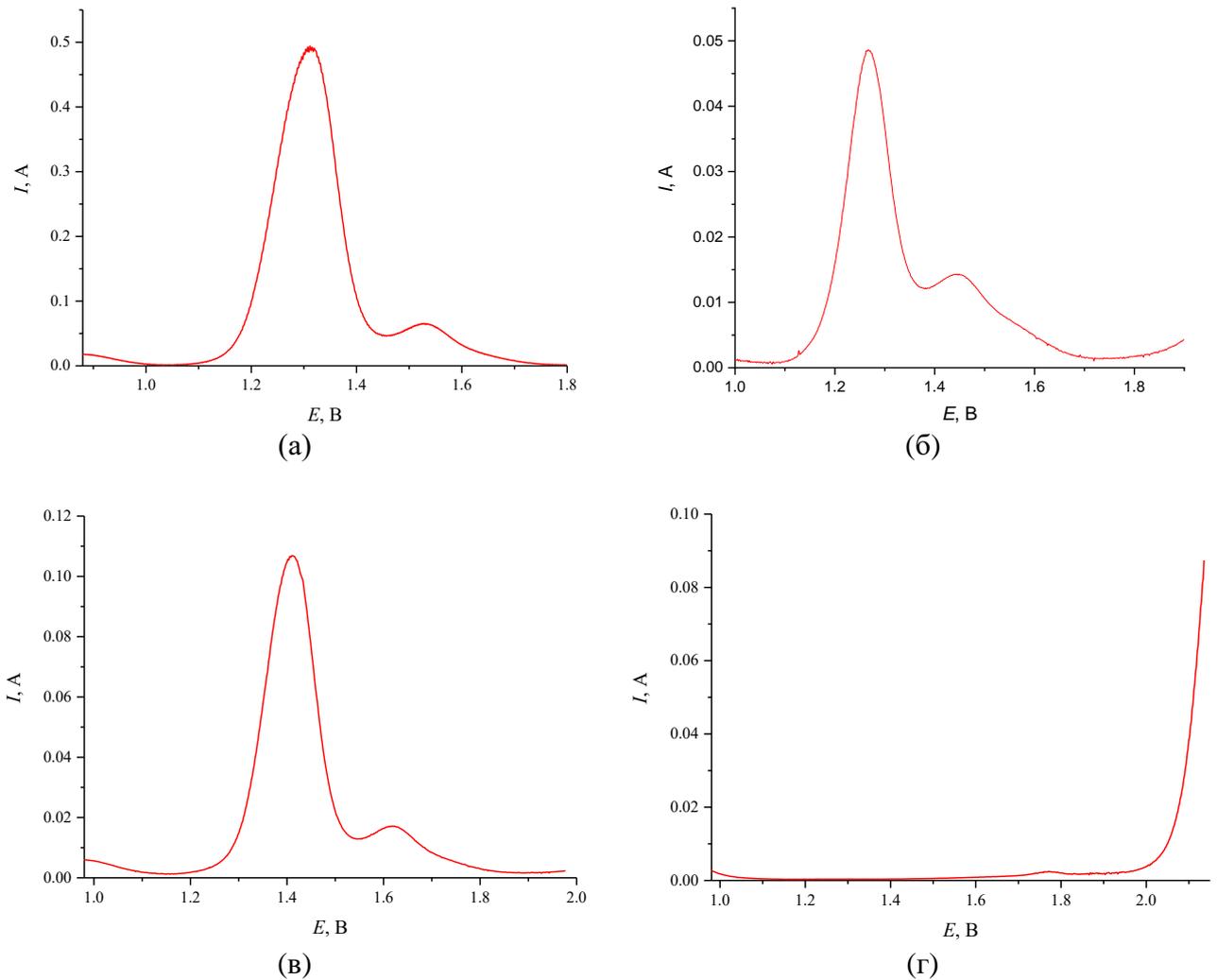


Рисунок 2.17 – Квадратноволновые вольтамперограммы расплавов LiF-NaF-KF после сплавления (а), после очистки методом зонной плавки (б), после очистки электролизом на золотом аноде (в) и после доочистки на стеклоуглеродном аноде (г)

Определение тока пика производили при помощи функций математического анализа, встроенных в программное обеспечение потенциостата Nova 1.11, который позволяет отдельно построить базовую линию, учитывающую фоновое значение тока, связанное с омическим сопротивлением расплава и относительно фонового значения тока рассчитать ток пика, соответствующего процессу окисления кислородсодержащих примесей на золотом рабочем электроде. Расчет концентраций кислородсодержащих примесей проводили согласно полученной зависимости (2.24).

Как видно из полученных результатов, оба метода дают близкие результаты в диапазоне измерений 100-450 ppm. При определении низких концентраций кислородсодержащих примесей метод восстановительного плавления дает несколько завышенные результаты, что может быть связано с особенностями методики и использованием оловянных капсул для анализа, содержание кислорода в которых относительно велико.

Таблица 2.4 – Содержание кислородных примесей в расплавах LiF-NaF-KF

Расплав	Стадия очистки	Ток пика окисления кислорода, мА	Концентрация кислородсодержащих примесей	
			Электрохимический метод	Метод восстановительного плавления
Сплавление с KNF_2	После сплавления	494,28	451	451
	После очистки методом зонной плавки	486,28	433	475
	После очистки электролизом на золотом аноде	106,74	97	105
	После очистки электролизом на стеклоуглеродном аноде	2,42	2	36
Сплавление с KF	После сплавления	99,78	91	85
	После очистки электролизом на стеклоуглеродном аноде	2,80	3	23

3 Растворимость фторидов РЗМ и урана в расплаве LiF-NaF-KF

3.1 Литературный обзор

Одним из основных преимуществ ЖСР по отношению к твердотопливным реакторам является отсутствие тепловыделяющих элементов, что в значительной степени упрощает фабрикацию высокоактивного топлива с большим содержанием таких высокорadioактивных элементов, как плутоний, америций, кюрий и нептуний, и именно поэтому ЖСР рассматривается как перспективный реактор-сжигатель минорных актинидов – наиболее долгоживущих компонентов радиоактивных отходов после переработки ОЯТ реакторов всех типов. После выгрузки топлива из гетерогенного реактора его радиоактивность на 90 % обуславливается активностью продуктов деления, которая экспоненциально снижается в процессе его выдержки [67]. Основной вклад в долговременную активность вносят именно изотопы Pu, Np, Am и Cm, при этом к 2013 году в мире суммарное накопление данных изотопов оценивается в 500 т [68]. Ввиду очень больших периодов полураспада изотопов (от 432 лет у Am-241 до $2,14 \cdot 10^6$ лет у Np-237) в настоящее время отсутствуют научно-обоснованные гарантии безопасного захоронения на время, сопоставимое с временем их жизни, поэтому процесс трансмутации этих радионуклидов считается наиболее перспективным методом решения вопросов накопления высокоактивных отходов.

Процесс трансмутации представляет собой облучение нейтронами минорных актинидов, которые по реакциям захвата и деления переходят или в короткоживущие, или в стабильные изотопы. Это предъявляет определенные требования к балансу нейтронов реактора, другими словами, в процессе работы реактора должны образовываться «лишние» нейтроны, которые не участвуют в поддержании цепной реакции деления ядерного топлива. Поэтому для эффективного процесса трансмутации необходим реактор с быстрым спектром нейтронов. Например, ЖСР с быстрым спектром нейтронов позволяет осуществлять трансмутацию 292 кг минорных актинидов в год на 1 ГВт тепловой мощности и поддерживать цепную реакцию за счет наработки Pu-238 по реакциям захвата нейтронов минорными актинидами, без дополнительной подпитки топливной соли делящимися материалами. При тепловом или промежуточном спектре нейтронов сечение радиационного захвата нарабатываемых Pu-238 и Am-241 в несколько раз превышает сечение их деления, т.е. идет наработка минорных актинидов, что кратно снижает эффективность трансмутации.

Для организации быстрого спектра нейтронов и поддержания цепной реакции в условиях сниженного по отношению к тепловым нейтронам ядерного эффективного сечения [67] необходима высокая плотность делящихся материалов в активной зоне, которая может достигаться за счет увеличения концентрации делящихся материалов в топливной соли. Поэтому данные о растворимости фторидов делящихся материалов и минорных актинидов в топливной соли критически важны для обоснования и моделирования условий работы реактора.

В процессе работы реактора происходит наработка продуктов деления, большинство из которых образует фториды и растворяется в топливной соли. Исключениями являются благородные металлы, которые накапливаются в виде механической взвеси, и газообразные продукты деления. Большую часть продуктов деления составляют РЗМ, которые находятся в расплаве в виде фторидов [69], поэтому сведения о их растворимости в расплаве также необходимы для оценки возможного количественного накопления в топливной соли.

Стоит отметить, что проведение экспериментальных работ с использованием ядерных материалов является дорогостоящим мероприятием и требует оформления значительного количества разрешающей документации, поэтому общепринятая практика сводится к постановке предварительных экспериментов с использованием соединений, близких по свойствам к соединениям ядерных материалов, но ими не являющимися. Как правило, для имитации электрохимических свойств подбирают материалы с близким значением окислительно-восстановительного потенциала, а для физических и химических свойств – близкие по структуре и соответствующим свойствам. В последнем случае наиболее подходящими имитаторами минорных актинидов считаются лантаноиды, которые также являются f -элементами и проявляют схожие химические свойства, в частности степени окисления.

Изучению растворимости фторидов РЗМ и актинидов во фторидных расплавах посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ. Методами термодинамического моделирования Бенеш с соавторами построили большое количество двойных и тройных диаграмм состояния фторидов щелочных и щелочноземельных металлов с добавками фторидов РЗМ и актинидов [70-73]. В работе [70] для расплава LiF-NaF-KF кроме фазовой диаграммы приведены расчеты для таких физических свойств, как теплоемкость, плотность, вязкость и теплопроводность, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными, а в работе [71] расчетным методом определена растворимость PuF_3 в LiF-NaF-KF. При этом в качестве топливной соли авторы из Германии предлагают расплавы, содержащие фторид бериллия [72] и тория [73], в то время как расплав LiF-NaF-KF рассматривается в качестве соли теплоносителя второго контура.

Серегин и другие изучали растворимость фторидов урана, тория и церия в расплаве LiF-NaF-KF методами изотермического насыщения в интервале температур 500-700 °C [74], при этом концентрацию растворенных фторидов определяли как аналитически, так и путем непрерывного взвешивания компактного образца фторида исследуемого элемента, погруженного в расплав. Согласно полученным зависимостям наименьшей растворимостью среди исследуемых фторидов в диапазоне 500-550 °C обладает трифторид церия (0,42 мол.% при 500 °C), а при повышении температуры его растворимость резко увеличивается и достигает 23,3 мол.% при 700 °C. Температурные зависимости растворимости фторидов урана и тория имеют меньший

угол наклона, а их растворимость при 700 °С достигает 11,7 и 7,63 мол.%, соответственно. Кроме того, авторами на основании литературных данных о растворимости трифторидов церия и урана в расплаве LiF-BeF₂ [75], а также расчетных данных для системы LiF-NaF-KF-PuF₃ [71] и своих результатов сделан вывод о том, что трифторид церия может служить имитатором PuF₃ в расплаве LiF-NaF-KF.

Большой цикл работ, посвященный растворимости как индивидуальных фторидов РЗМ и актинидов, так и смесей различного состава в расплавах фторидов LiF-NaF-KF, был проведен в АО «ГНЦ НИИАР» Лизиним и соавторами [76-79]. Все работы выполнялись методом изотермической выдержки спрессованных таблеток в расплаве при заданной температуре с последующим определением концентрации растворенного компонента различными методами аналитического контроля: альфа-спектрометрией, спектрофотометрией и атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой. В работах [76, 77] показано, что растворимость трифторида плутония при температурах до 600 °С приблизительно в 2 раза ниже растворимости фторида церия, а при 700 °С они становятся близки (32,8 и 31,8 мол.%, соответственно) и в 1,5 раза больше, чем в работе Серегина и соавторов. Растворимость UF₄ уже при 550 °С превышает 15 мол.%, в то время как совместное растворение PuF₃ и UF₄ показывает значительно более низкие значения, чем для индивидуальных веществ: суммарно 3 мол.% PuF₃ и UF₄ (1,2 мол.% PuF₃ и 1,8 мол.% UF₄) при 550 °С и 36,4 мол.% смеси (19,1 мол.% PuF₃ и 17,3 мол.% UF₄) при 700 °С. Также авторы не объясняют тот факт, что растворимость PuF₃, в случае изучения индивидуальной растворимости, имеет меньшую растворимость, чем UF₄, а при их совместном растворении наоборот – растворимость PuF₃ на 10 % выше растворимости UF₄.

Исследования растворимости фторида плутония и смесей фторидов урана и РЗМ проводили и в РФЯЦ «ВНИИТФ» [80, 81] с использованием метода изотермической выдержки с последующим анализом концентрации растворенного элемента гамма-спектрометрией и ИСП-МС. Пробы расплава также подвергали термическому анализу методом ДСК для определения температур ликвидуса. Результаты проведенных исследований в РФЯЦ «ВНИИТФ» и АО «ГНЦ НИИАР» хорошо согласуются между собой и подтверждают высокую растворимость фторидов актинидов и РЗМ в расплаве LiF-NaF-KF, но имеют значительные расхождения с более ранними работами, проведенными в АО «ВНИИХТ» [74]. Кроме того, в работах изучены высокие концентрации фторидов РЗМ (более 5 мол.%), поведение расплава, содержащего меньшее количество растворенных фторидов, не изучалось ввиду особенностей применяемых методик.

3.2 Методики термического анализа

В качестве объектов исследования были выбраны системы LiF-NaF-KF с добавками фторидов неодима, церия, лантана, урана и их смесей. Как было отмечено ранее, организация экспериментальной работы с такими высокоактивными элементами, как плутоний, америций,

нептуний и кюрий, затруднено, поэтому, основываясь на литературных данных, а также на близости кристаллохимических (тип и параметры кристаллической решетки) и термодинамических (энтальпия образования) свойств, были подобраны следующие пары имитаторов: трифторид церия в большом количестве работ рассматривается в качестве имитатора трифторида плутония [68, 74, 75, 80], они оба, несмотря на наличие трех- и четырехвалентных форм во фторидном расплаве, присутствуют исключительно в трехвалентном состоянии; фторид урана аналогично фториду нептуния может находиться в расплаве как в трех-, так и в четырехвалентном состоянии [79, 81], а фториды америция и кюрия имеют стабильную трехвалентную форму [81].

Все экспериментальные исследования растворимости фторидов в расплаве LiF-NaF-KF, описанные в литературе, проводились различными модификациями метода изотермической выдержки, когда избыток исследуемого компонента вводится в расплав и выдерживается до наступления равновесия. Важным моментом является именно достижение концентрационного равновесия, контроль которого в режиме реального времени значительно затруднен. Несмотря на то, что в исследованиях Серегина и др. [74] непрерывно взвешивали таблетку CeF_3 в расплаве, значительное отклонение в полученных результатах, особенно при низких температурах, от других литературных данных свидетельствует об отсутствии концентрационного равновесия. В работе [81] приведены противоречивые результаты: после изотермической выдержки при определенной температуре температура ликвидуса, измеренная методом ДСК, была на 50-100 °C ниже, чем температура изотермической выдержки. Это означает, что время выдержки, выбранное авторами, было недостаточным.

Другим важным моментом является взаимодействие расплава с избытком добавленного фторида. Согласно имеющимся диаграммам состояния для двойных систем, фториды щелочных металлов образуют большое количество соединений с фторидами РЗМ и урана, например K_2UF_6 , K_3UF_7 , $\text{K}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$, KU_2F_9 , Na_3UF_7 , $\text{Na}_5\text{U}_3\text{F}_{17}$, $\text{NaU}_4\text{F}_{17}$, KNdF_4 , K_3NdF_6 , NaNdF_4 , $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$ и другие. Некоторые из приведенных соединений имеют температуру плавления более 1000 °C. Образование таких соединений в процессе изотермической выдержки расплава с избытком исследуемого фторида может привести к значительному снижению скорости растворения фторида и к изменению состава растворителя, что внесет значительную погрешность в измерения.

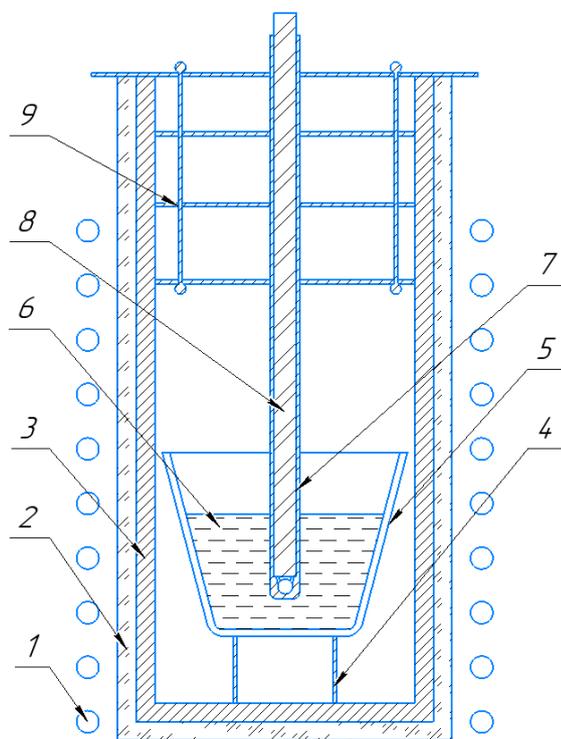
В этой связи для изучения растворимости фторидов урана и РЗМ использовали методы, при которых введение добавки фторида исследуемого компонента производилось дозированно, с получением гомогенного жидкого расплава.

3.2.1 Метод термического анализа кривых охлаждения

Метод термического анализа широко используется для изучения превращений, происходящих в расплавленных солевых системах. Суть метода основана на выявлении

изменения состояния системы по характеру изменения ее температуры в процессе охлаждения. Разогретый выше температуры плавления расплав охлаждается с постоянной скоростью, при этом фиксируется его температура. По результатам строят кривые охлаждения, откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат – температуру. При протекании экзо- или эндотермических процессов в расплаве происходит отклонение от линейности изменения температуры. Так, в случае протекания экзотермического процесса, к которым относятся кристаллизация соли, появление твердой фазы, скорость уменьшения температуры расплава снижается вплоть до нуля за счет выделения тепла, что приводит к появлению на кривой охлаждения перегиба. После окончания данного процесса (например, после полной кристаллизации расплава) охлаждение расплава возобновляется с прежней скоростью. Температура расплава, соответствующая точке перегиба на кривой охлаждения, соответствует температуре протекания экзотермического процесса. Проводя анализ кривой охлаждения, можно определить температуры, соответствующие появлению в расплаве твердой фазы (температура ликвидуса), температуру полной кристаллизации соли (температуру солидуса) и, при наличии, температуру изменения состава твердой фазы.

Все работы выполнялись в перчаточном боксе СПЕКС ГБ-02М с контролируемой инертной атмосферой аргона. Содержание влаги и кислорода не превышало 1 ppm. Схематическое изображение установки для термического анализа приведено на рисунке 3.1.



- 1 – нихромовый нагреватель; 2 – печь сопротивления; 3 – контейнер из никеля в виде стакана;
4 – подставка; 5 – тигель из стеклоуглерода; 6 – соль-растворитель; 7 – никелевый чехол
термопары; 8 – хромель-алюмелевая термопара; 9 – крышка с экранами

Рисунок 3.1 – Схематическое изображение установки для термического анализа

Навеску соли-растворителя (6) массой 10-35 г помещали в тигель из стеклоуглерода (5). Тигель устанавливали в контейнер из никеля, представляющий собой стакан (3) с подставкой на дне (4) и крышкой с экранами (9), который, в свою очередь, устанавливали в печь сопротивления (2) с нихромовым нагревателем (1), которая управлялась ПИД-регулятором ВАРТА ТП-703. Температуру соли измеряли хромель-алюмелевой термопарой (тип К, класс допуска 1 по ГОСТ Р 8.585-2001) (8) в никелевом чехле (7), погруженной непосредственно в расплав.

Перед каждой серией экспериментов проводили калибровку установки, для чего проводили съемку кривых охлаждения и определения температуры ликвидуса для двух заранее подготовленных расплавов, аттестованных методом ДСК. В качестве расплавов для калибровки были выбраны эвтектические смеси LiF-NaF-KF и LiF-CaF₂. Выбор данных расплавов обуславливался изучаемым температурным диапазоном (от 450 до 750 °С), таким образом, используя расплав LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 мол.%, температура плавления 454 °С), проверяли корректность определения температур фазовых переходов около нижней границы исследуемого диапазона, а используя расплав LiF-CaF₂ (80,5-19,5 мол.%, температура плавления 769 °С) – около верхней границы. Как правило, ошибка в определении температур плавления градуировочных образцов не превышала 3 °С, в случае превышения данного показателя в установке производили замену термопары.

При охлаждении расплава ввиду его высокой чистоты и отсутствия центров кристаллизации при низких скоростях охлаждения проявлялся эффект переохлаждения расплава, когда температура жидкой фазы снижалась ниже температуры ликвидуса, после чего происходил лавинообразный процесс кристаллизации соли с выделением значительного количества энергии, достаточного для разогрева расплава на 5-10 °С. Эффект переохлаждения приводил к ошибке измерения температуры ликвидуса, в связи с чем была выбрана скорость охлаждения расплава, равная 5 °С/мин, при которой наблюдалось наименьшее переохлаждение расплава, что показано на рисунке 3.2.

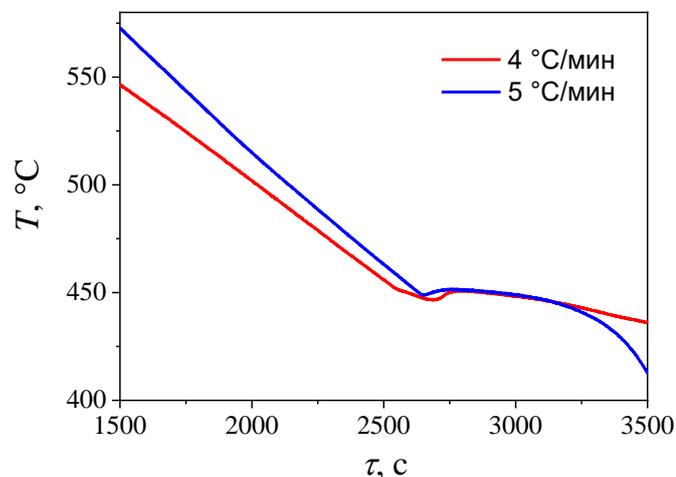


Рисунок 3.2 – Зависимость формы кривой охлаждения для чистого LiF-NaF-KF от скорости охлаждения расплава

Затем в исходный расплав вносили добавку фторида исследуемого элемента, для чего извлекали термопару с чехлом, в отверстие в крышке вставляли сбрасыватель – никелевую трубку и сбрасывали в расплавленную соль определенное количество фторида исследуемого компонента. Массу добавки фторида в расплав LiF-NaF-KF рассчитывали по формуле (3.1):

$$m_{\text{добавки}} = \frac{m_{\text{LiF-NaF-KF}} \cdot M_{\text{добавки}}}{M_{\text{LiF-NaF-KF}} \cdot \left(\frac{100}{\omega} - 1\right)}, \quad (3.1)$$

где $m_{\text{добавки}}$ – расчетная масса добавки, г;

$m_{\text{LiF-NaF-KF}}$ – масса расплава LiF-NaF-KF, г;

$M_{\text{LiF-NaF-KF}}$ – молярная масса расплава LiF-NaF-KF, равная 41,29 г/моль;

$M_{\text{добавки}}$ – молярная масса расплава добавки, г/моль;

ω – концентрация добавки в расплаве, мол. %.

Взвешивание добавки производили на весах САРТОГОСМ СЕ623-С (II класс точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011, пределы допускаемой погрешности при взвешивании до 50 г не более $\Delta_e = \pm 5$ мг). При этом относительную погрешность расчетной концентрации добавки можно определить по формуле (3.2):

$$\delta_{\omega} = \frac{\Delta_{\omega}}{\omega} = \sqrt{\left(\frac{\Delta_e}{m_{\text{LiF-NaF-KF}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_e}{m_{\text{добавки}}}\right)^2}, \quad (3.2)$$

где δ_{ω} – относительная погрешность расчетной концентрации добавки;

Δ_{ω} – абсолютная погрешность измерения содержания добавки, мол. %;

ω – концентрация добавки в расплаве, мол. %.

Ее значение, рассчитанное для разных серий экспериментов, изменяется в пределах от 0,45 до 2 % и зависит, в первую очередь, от массы навесок добавок фторидов. В диапазоне низких концентраций погрешность расчетной концентрации добавки принимает максимальные значения.

Определение времени полного растворения навески фторида РЗМ или урана проводили методом отбора проб. Расплав, содержащий добавку 5 мол. % трифторида, выдерживали при постоянной температуре и в процессе выдержки отбирали пробы. Пробоотборник представлял собой небольшую ложечку из никеля, позволяющую зачерпнуть около 50 мг расплава. Пробу отбирали из центральной части тигля аккуратно, чтобы не перемешивать расплав. Динамика растворения трифторида неодима и смеси фторидов церия и неодима в расплаве LiF-NaF-KF показаны на рисунке 3.3.

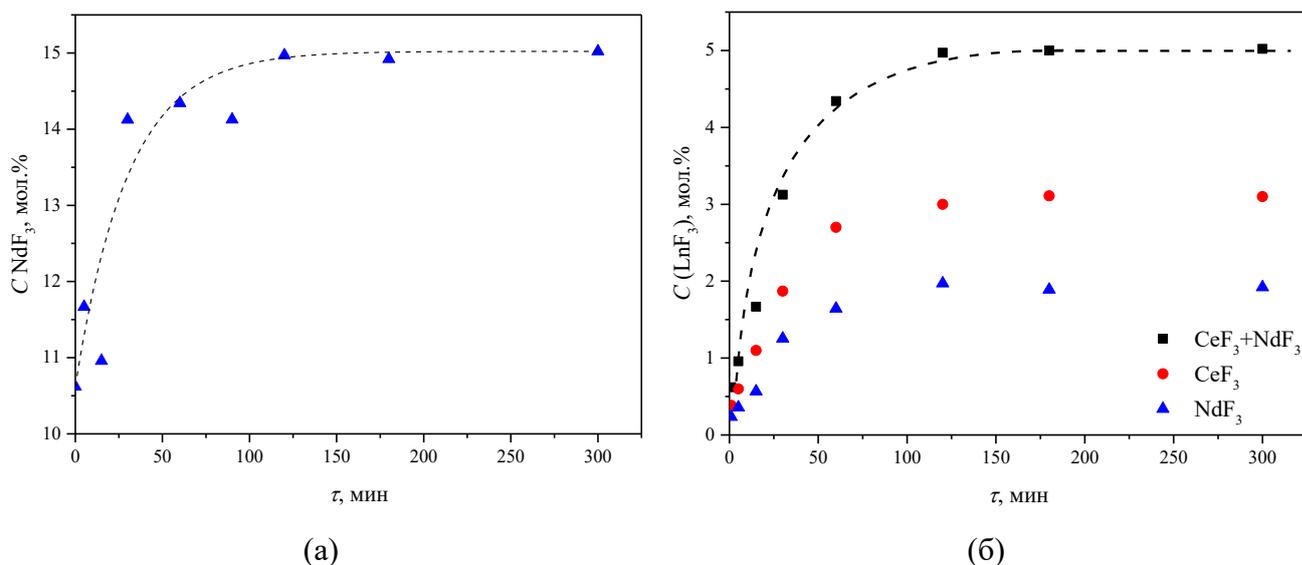


Рисунок 3.3 – Зависимость концентрации трифторида неодима (а) и смеси трифторидов неодима и церия (б) в расплаве от времени изотермической выдержки

Время полного растворения составляло около 2 ч и слабо зависело от исходного содержания трифторидов в расплаве. Тем не менее время изотермической выдержки было выбрано 4 ч, а при внесении каждой навески расплав перемешивали несколько раз: сразу после внесения навески, через 2 ч после внесения навески и перед проведением измерений.

После гомогенизации расплава в него опускали термопару в никелевом защитном чехле, выдерживали ее в течение 15 мин для стабилизации температуры и при помощи ПИД регулятора ВАРТА ТП 703 начинали охлаждать печь со скоростью 5 °С/мин до температуры 300 °С. Температуру расплава фиксировали при помощи нормализатора сигнала термопары на основе чипа МАХ6675, запись показаний термопары велась в автоматическом режиме на ПК с частотой 2 измерения в секунду. Параллельно фиксировалась разница температуры печи и соли, что позволяло в дальнейшем более точно определять координаты точек перегиба кривых охлаждения, которые соответствуют эндо- и экзотермическим процессам в соли.

Погрешность определения температур фазовых переходов данным методом была связана с метрологическими характеристиками используемой термопары и в диапазоне исследуемых температур не превышала ± 3 °С. Суммарная относительная погрешность данного метода находится в пределах 3 %.

3.2.2 Метод ДСК

Для определения температур фазовых переходов использовали метод ДСК, описанный выше в пункте 1.1.4 диссертации. Образцы для анализа отбирали в процессе эксперимента по исследованию растворимости методом кривых охлаждения совместно с образцами для количественного анализа методом ИСП-МС. Масса образцов для ДСК составляла 10-15 мг.

Измерения проводили в графитовых тиглях. Предел допустимой абсолютной погрешности измерения температуры в соответствии с метрологическими показателями синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter составляет ± 1 °C.

3.2.3 Визуально-политермический метод

Визуально-политермический метод для изучения растворимости и фазовых диаграмм активно используется в работах, в том числе современных [82-84], особенно при исследовании систем, не реагирующих с атмосферой воздуха. Суть метода заключается в визуальном наблюдении за системой и отслеживании момента появления первых кристаллов или в процессе охлаждения, или в процессе добавления исследуемого компонента. Данный метод в силу своей простоты аппаратного оформления нашел широкое применение и обладает преимуществами перед методами дифференциально-термического анализа в случаях малого термического эффекта плавления и кристаллизации, а также в случаях исследования вязких, склонных к стеклообразованию систем. Использование перчаточного бокса с инертной атмосферой совместно с фото-видеокамерой позволило визуально наблюдать за состоянием расплава в процессе его выдержки. На рисунке 3.4 приведены некоторые фотографии расплавов, на которых отчетливо видно наличие или отсутствие осадка.

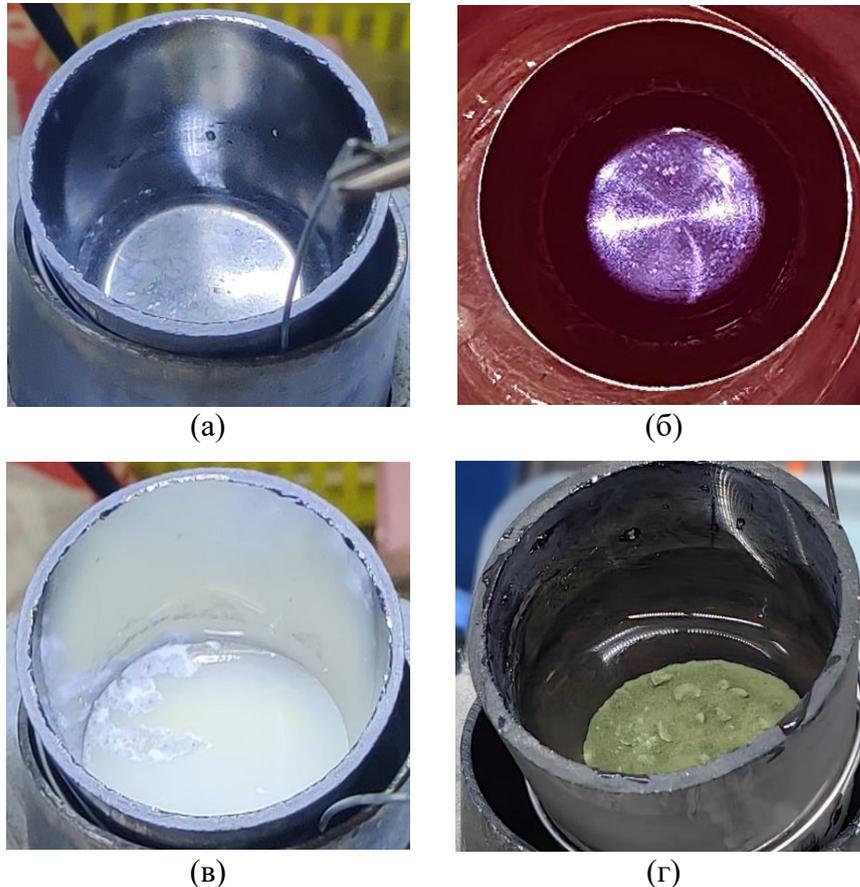


Рисунок 3.4 – Фотографии расплавов LiF-NaF-KF без добавок (а), с растворенным NdF_3 (б), с осадками CeF_3 (в) и UF_4 (г)

В процессе эксперимента исходный расплав LiF-NaF-KF нагревали до определенной температуры и выдерживали в течение 2 ч для установления теплового равновесия, после чего в солевой расплав постепенно добавляли фторид исследуемого компонента навесками по 0,5 г. После каждой добавки расплав перемешивали стеклоуглеродной палочкой и выдерживали 15-20 мин, после чего процесс перемешивания повторяли снова. Момент насыщения определяли визуально по появлению осадка на дне тигля или опалесценции расплава, а также по растворению осадка и исчезновению эффекта опалесценции при нагреве на 3-5 °С. После этого фиксировали суммарную массу навесок для расчета растворимости при заданной температуре, увеличивали ее на 25-50 °С и повторяли все описанные выше процедуры.

Основной вклад в погрешность определения величины растворимости данным методом вносят погрешности измерения массы добавок и температуры расплава. В работе использовали хромель-алюмелевую термопару 1 класса допуска (ГОСТ Р 8.585-2001), предел допустимых отклонений термо-ЭДС для которой в диапазоне температур до 750 °С составляет ± 3 °С. Взвешивание добавок фторидов проводили на весах САРТОГОСМ СЕ623-С (II класс точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011), предел допускаемой погрешности при взвешивании до 50 г составляет ± 5 мг. Исходя из метрологических характеристик используемого аналитического оборудования относительная погрешность измерения растворимости не превышала 5 %.

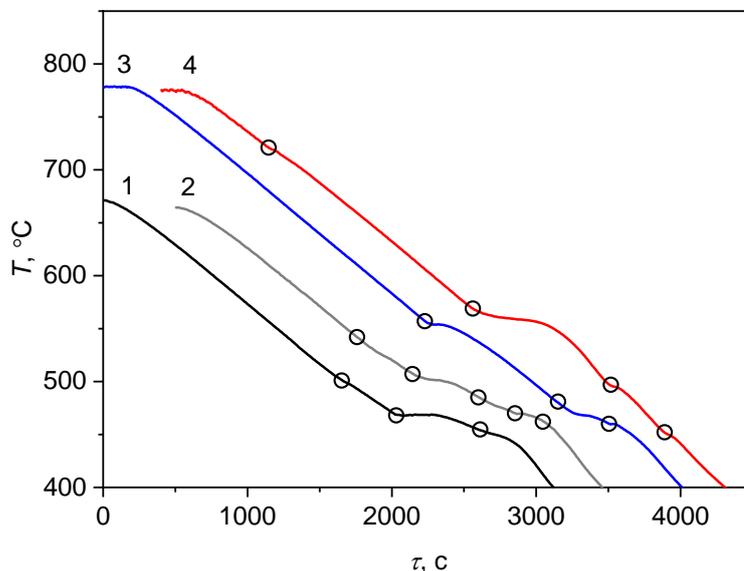
3.3 Изучение растворимости фторидов РЗМ и урана в расплаве LiF-NaF-KF

3.3.1 Растворимость NdF₃

Ниже на рисунке 3.5 представлены типичные кривые охлаждения, получаемые в ходе термического анализа. Перегибы, отмеченные круглыми точками, соответствуют тепловым эффектам, происходящим в расплаве в процессе охлаждения – выпадению твердой фазы, изменению ее состава и полному застыванию плава. Первый перегиб на кривых охлаждения соответствует температуре ликвидуса, так, например, для состава LiF-NaF-KF с добавкой 6 мол.% NdF₃ температура ликвидуса составляет 504 °С, а для LiF-NaF-KF и 30 мол.% NdF₃ – 722 °С.

Для более точного определения температуры кристаллизации использовали дифференциальные кривые, которые идентифицируют разницу температур печи и расплава, и на которых все тепловые эффекты более четко выражены в виде пиков. Дифференциальная кривая, соответствующая составу LiF-NaF-KF с добавкой 15 мол.% NdF₃, представлена на рисунке 3.6, на котором отчетливо видно четыре перегиба. Перегиб при температуре 534 °С соответствует началу кристаллизации и определяет предельную температуру, при которой соль данного состава находится в жидкой фазе. Перегибы при температурах 507, 485 и 470 °С соответствуют изменению состава твердой фазы, а при 462 °С – полному замерзанию расплава.

Таким образом, сопоставляя дифференциальные кривые и кривые охлаждения для поиска точек перегиба, можно определить не только температуры начала кристаллизации, но и температуры, соответствующие последующим фазовым превращениям в расплаве, вплоть до его полного замерзания.



1 – LiF-NaF-KF + 6 мол.% NdF₃; 2 – LiF-NaF-KF + 15 мол.% NdF₃;
3 – LiF-NaF-KF + 20 мол.% NdF₃; 4 – LiF-NaF-KF + 30 мол.% NdF₃

Рисунок 3.5 – Кривые охлаждения расплавов с различным содержанием NdF₃

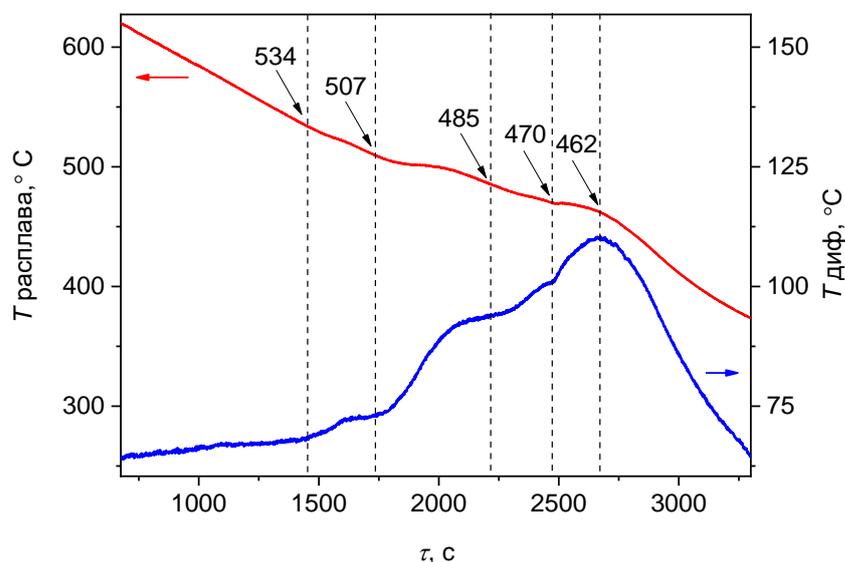


Рисунок 3.6 – Дифференциальная температурная кривая охлаждения расплава LiF-NaF-KF, содержащего 15 мол.% NdF₃

Типичные кривые ДСК в процессе нагрева для образцов LiF-NaF-KF с содержанием NdF₃ 6 и 26 мол.% приведены на рисунке 3.7. Температура начала плавления, соответствующая температуре солидуса, составила 449,9 и 478,2 °С, соответственно, при этом для образца с содержанием NdF₃ 6 мол.% на кривой ДСК наблюдается три пика эндотермических процессов,

что свидетельствует о том, что между температурами ликвидуса и солидуса в системе протекает еще одно фазовое превращение, связанное с изменением состава твердой или жидкой фазы при температуре 481,1 °С, близкой к температуре ликвидуса – 483,4 °С.

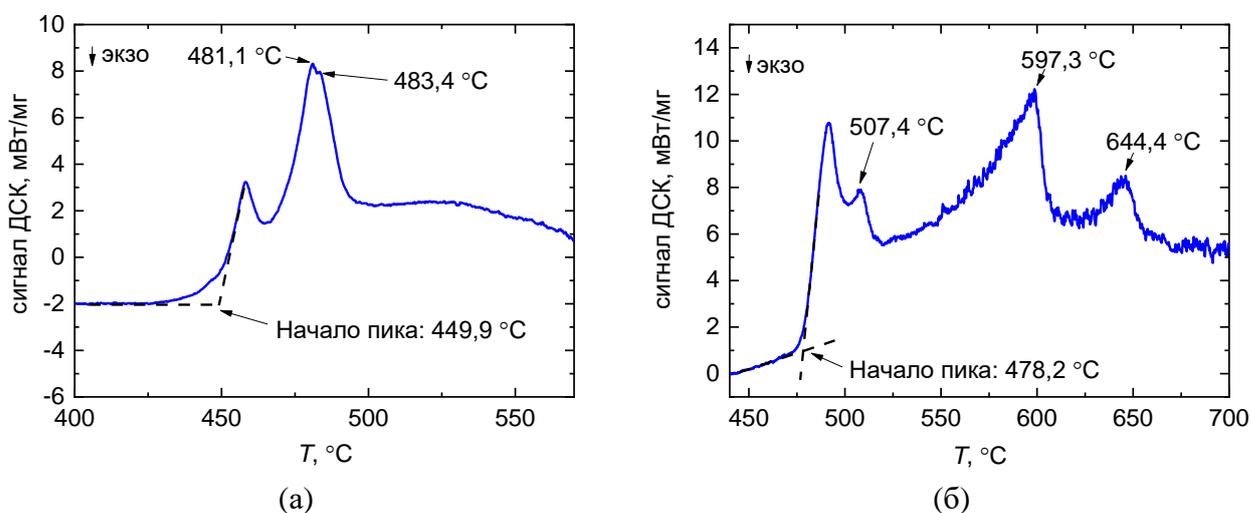


Рисунок 3.7 – Кривые ДСК для образцов LiF-NaF-KF с добавкой 6 (а) и 26 (б) мол.% NdF₃

На кривой ДСК, соответствующей образцу LiF-NaF-KF + 26 мол.% NdF₃, можно выделить четыре пика, соответствующих эндотермическим процессам, причем пик при 597,3 °С имеет ярко выраженную несимметричность, что свидетельствует о наложении нескольких пиков друг на друга. Флуктуации теплового потока на кривой ДСК при температурах свыше 550 °С связаны с тем, что большая часть пробы находится в жидком состоянии, при этом расплав имеет малый угол смачивания материала тигля – графита, что приводит к снижению стабильности количественного измерения теплового потока к образцу. Присутствие такого большого количества пиков на кривой ДСК свидетельствует о сложности и разнообразии фазового состава в процессе нагрева, что характерно для многокомпонентной системы.

Стоит отметить, что в двухкомпонентных системах KF-NdF₃ и NaF-NdF₃ образуются такие фазы, как KNdF₄, K₃NdF₆, NaNdF₄ и Na₅Nd₉F₃₂. В кристаллографической базе PDF-2 2019, кроме вышеупомянутых фаз, присутствуют карточки для соединений K₂NdF₅, и K₅Li₂NdF₁₀. Изучаемая система является четырехкатионной, что обуславливает возможность образования большого количества различных соединений типа Li_aNa_bK_cNd_dF_x.

Результаты изучения растворимости NdF₃ в расплаве LiF-NaF-KF в диапазоне содержаний фторида неодима от 3 до 30 мол.% представлены на рисунке 3.8. Также на этом рисунке нанесены литературные данные для данной системы, полученные методом изотермического насыщения [76]. Видно, что полученные разными методами в настоящей работе значения температуры ликвидуса системы LiF-NaF-KF-NdF₃ хорошо согласуются между собой и с имеющимися литературными данными. Полученные значения температуры ликвидуса в сравнении с литературными данными также приведены в таблице 3.1.

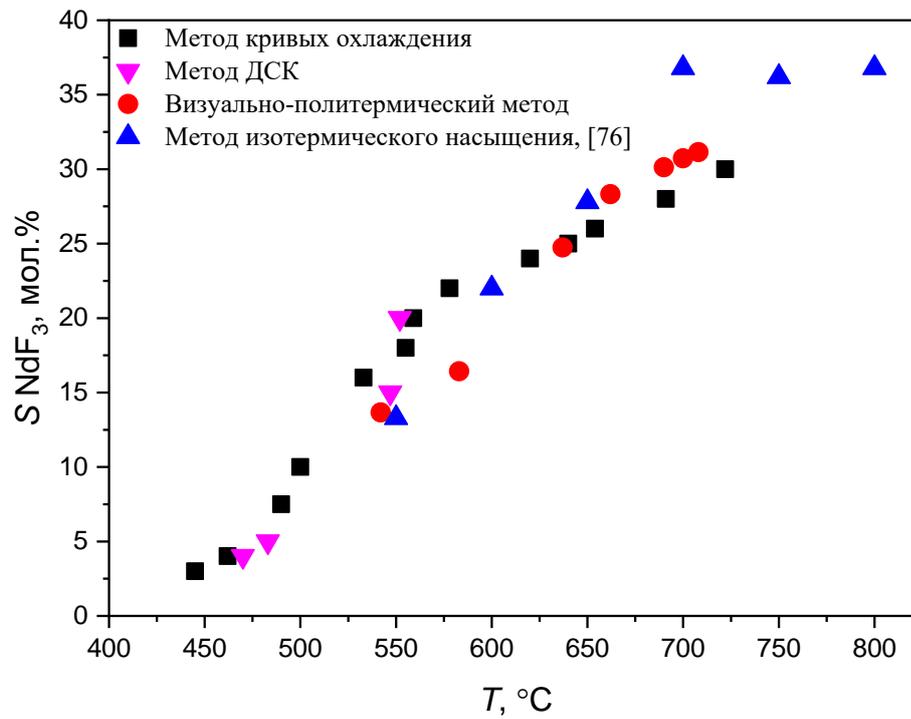


Рисунок 3.8 – Температурная зависимость растворимости NdF_3 в расплаве LiF-NaF-KF

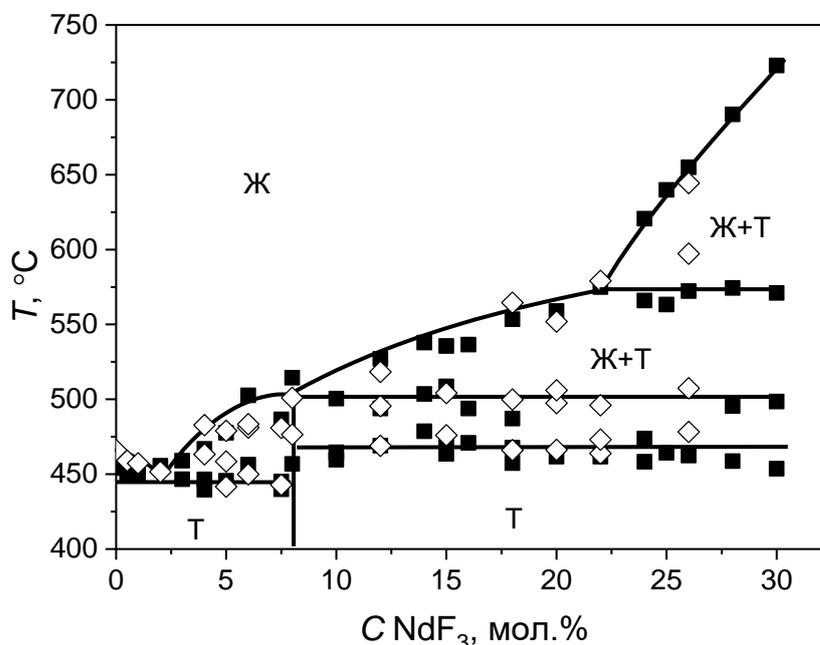
Таблица 3.1 – Данные по температуре ликвидуса системы LiF-NaF-KF-NdF_3

$S \text{NdF}_3$, мол.%	$T_{\text{лик}}, ^\circ\text{C}$		Визуальный метод		Данные [76]	
	Метод ТА по кр. охл.	Метод ДСК	$S \text{NdF}_3$, мол.%	$T_{\text{лик}}, ^\circ\text{C}$	$S \text{NdF}_3$, мол.%	$T_{\text{лик}}, ^\circ\text{C}$
0,0	454±3	466±1	–	–	–	–
0,5	451±3	459±1	–	–	–	–
1,0	451±3	457±1	–	–	–	–
2,0	456±3	452±1	–	–	–	–
3,0	459±3	–	–	–	–	–
4,0	467±3	463±1	–	–	–	–
5,0	478±3	479±1	–	–	–	–
6,0	503±3	483±1	–	–	–	–
7,5	487±3	481±1	–	–	–	–
8,0	514±3	501±1	–	–	–	–
10,0	500±3	–	–	–	–	–
12,0	527±3	518±1	–	–	–	–
14,0	538±3	–	13,66	542±3	13,3	550
15,0	536±3	504±1	–	–	–	–
16,0	537±3	–	16,43	583±3	–	–
18,0	554±3	564±1	–	–	–	–

Продолжение таблицы 3.1

$S \text{ NdF}_3$, мол.%	$T_{\text{лик}}, ^\circ\text{C}$		Визуальный метод		Данные [76]	
	Метод ТА по кр. охл.	Метод ДСК	$S \text{ NdF}_3$, мол.%	$T_{\text{лик}}, ^\circ\text{C}$	$S \text{ NdF}_3$, мол.%	$T_{\text{лик}}, ^\circ\text{C}$
20,0	559±3	552±1	–	–	–	–
22,0	575±3	579±1	–	–	22,0	600
24,0	621±3	–	24,74	637±3	–	–
25,0	640±3	–	28,32	662±3	27,8	650
26,0	655±3	644±1	30,13	690±3	36,8	700
28,0	690±3	–	30,73	700±3	36,2	750
30,0	723±3	–	31,14	708±3	36,8	800

Используя результаты термического анализа кривых охлаждения и ДСК, были получены также значения температур солидуса системы и полиморфных превращений, по которым был построен фрагмент диаграммы состояния квазибинарной системы LiF-NaF-KF-NdF₃ в диапазоне концентраций трифторида неодима от 0 до 30 мол.%, представленный на рисунке 3.9. Черными маркерами отмечены данные, полученные методом анализа кривых охлаждения, а белыми – результаты ДСК.

Рисунок 3.9 – Фрагмент диаграммы состояния квазибинарной системы LiF-NaF-KF-NdF₃

Введение в расплав LiF-NaF-KF трифторида неодима до концентрации 2 мол.% незначительно снижает температуру ликвидуса системы, при этом до концентрации NdF₃ 7,5 мол.% температура полной кристаллизации расплава составляет 445 °C, а при более высоких

концентрациях – 465 °С. Данная квазибинарная система в диапазоне концентраций фторида неодима от 0 до 30 мол.% имеет одну эвтектическую точку при 2 мол.% NdF_3 (450 °С) и две перитектические точки при 8 и 22 мол.% (500 и 575 °С, соответственно).

Для определения образующихся твердых фаз был проведен РФА закаленных образцов с различным содержанием фторида неодима, результаты которого приведены на рисунке 3.10.

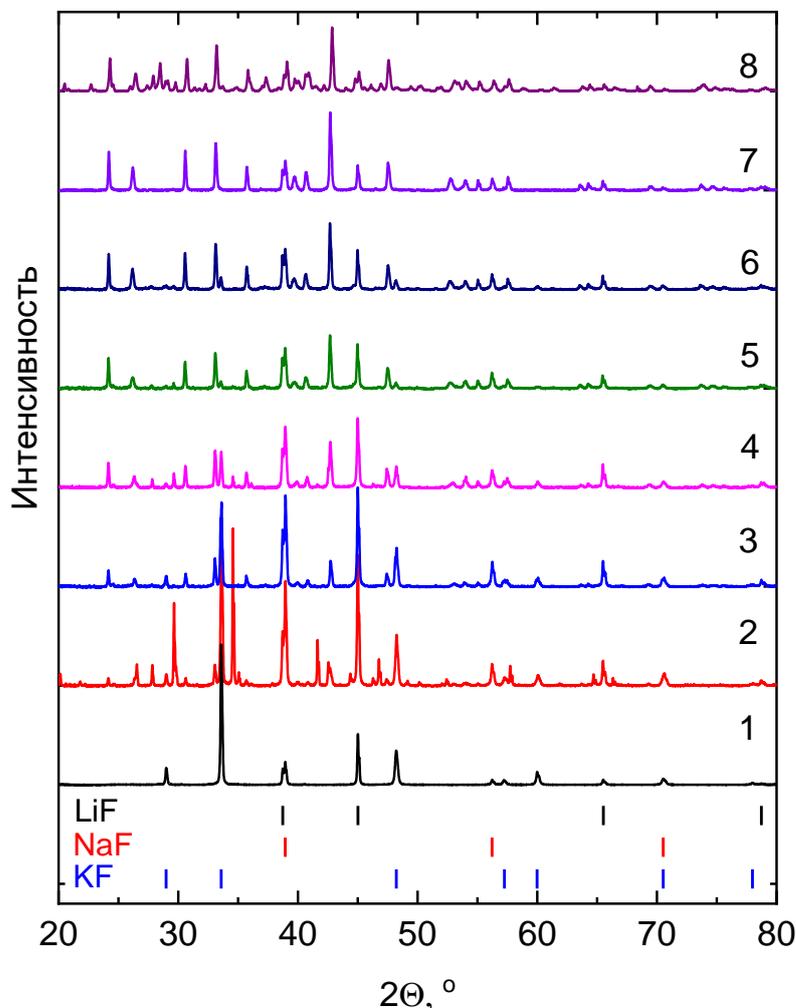


Рисунок 3.10 – Рентгенограммы образцов расплавов LiF-NaF-KF с добавкой NdF_3 :
 0 мол.% (1); 0,5 мол.% (2); 1,0 мол.% (3); 2,0 мол.% (4); 3,0 мол.% (5);
 4,0 мол.% (6); 5,0 мол.% (7) и 7,5 мол.% (8)

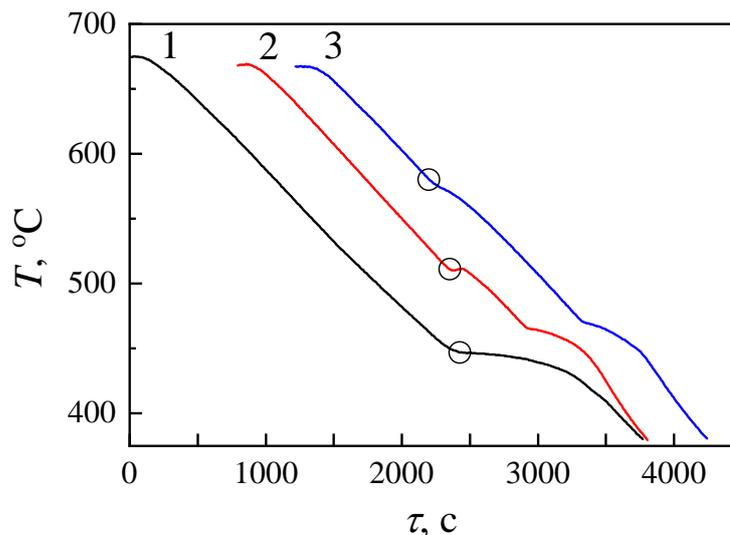
На представленных дифрактограммах видны значительные изменения в картине дифракции уже при небольших добавках NdF_3 (дифрактограмма (2), соответствующая составу $\text{LiF-NaF-KF}+0,5$ мол.% NdF_3). На ней наряду с рефлексами, соответствующими исходным кубическим фазам фторидов лития, натрия и калия, проявился набор рефлексов, соответствующих орторомбической фазе $\text{Li}_2\text{K}_5\text{NdF}_{10}$ с параметрами решетки $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; $a=20,66508 \text{ \AA}$, $b=7,75301 \text{ \AA}$, $c=6,91510 \text{ \AA}$. Увеличение концентрации NdF_3 в расплаве до 3-4 мол.% приводит к росту содержания данной фазы и уменьшению содержания фаз KF и LiF . Дальнейшее

увеличение концентрации NdF_3 приводит к уменьшению содержания фазы $\text{Li}_2\text{K}_5\text{NdF}_{10}$ и появлению набора рефлексов новой фазы, интерпретировать которую с использованием базы данных PDF-2-2019 не удалось.

Таким образом, можно предположить, что, согласно полученной диаграмме состояния (рисунок 3.9), до достижения содержания NdF_3 в LiF-NaF-KF 5 мол.% между линиями ликвидуса и солидуса находится двухфазная область – жидкий расплав и $\text{Li}_2\text{K}_5\text{NdF}_{10}$. Фазы, кристаллизующиеся из расплава при более высоких концентрациях, на данный момент определить не удалось.

3.3.2 Растворимость CeF_3

На рисунке 3.11 представлены кривые охлаждения для расплавов на основе LiF-NaF-KF с разным содержанием CeF_3 . Точки перегиба, соответствующие ликвидусу системы, отмечены круглыми маркерами. Увеличение концентрации фторида церия приводит к росту температуры ликвидуса аналогично системе LiF-NaF-KF-NdF_3 .



1 – $\text{LiF-NaF-KF} + 2,0$ мол.% CeF_3 ;
2 – $\text{LiF-NaF-KF} + 15,0$ мол.% CeF_3 ; 3 – $\text{LiF-NaF-KF} + 20,0$ мол.% CeF_3

Рисунок 3.11 – Кривые охлаждения расплава LiF-NaF-KF с различным содержанием CeF_3

Полученные температуры ликвидуса в системе LiF-NaF-KF-CeF_3 методами ТА по кривым охлаждения, ДСК и визуальным методом, а также литературные данные [76] представлены на рисунке 3.12. Данные согласуются удовлетворительно, при этом заниженные значения растворимости CeF_3 в диапазоне температур 550-650 °C, полученные визуально-политермическим методом, могут быть связаны с окислением церия до четырехвалентного состояния. Фторид вносился в расплав постепенно малыми навесками и, находясь на поверхности расплавленной соли, мог окисляться за счет остаточного кислорода в атмосфере

бокса. Данное предположение подтверждается тем, что полученный в конце эксперимента слиток имел желтоватый оттенок, характерный для четырехвалентного церия. При термическом анализе застывшие плавы солей имели белый цвет. Полученные значения температуры ликвидуса в системе LiF-NaF-KF-CeF₃ в сравнении с литературными данными также приведены в таблице 3.2.

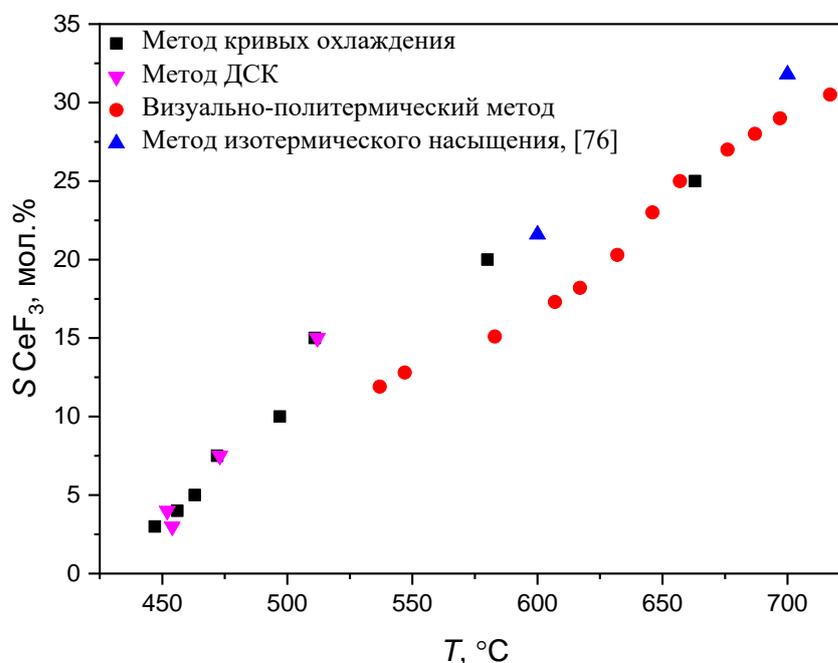


Рисунок 3.12 – Температурная зависимость растворимости CeF₃ в расплаве LiF-NaF-KF

Таблица 3.2 – Данные по температуре ликвидуса системы LiF-NaF-KF-CeF₃

$S \text{ CeF}_3$, мол.%	T ликвидуса, °C		Виз.-политерм. метод		Данные [76]	
	кр. охл.	ДСК	$S \text{ CeF}_3$, мол.%	T лик, °C	$S \text{ CeF}_3$, мол.%	T лик, °C
0,0	451±3	–	11,9	537±3	–	–
0,5	451±3	–	12,8	547±3	–	–
1,0	448±3	454±1	15,1	583±3	–	–
2,0	447±3	–	17,3	607±3	–	–
3,0	447±3	454±1	18,2	617±3	21,6	600
4,0	456±3	452±1	20,3	632±3	–	–
5,0	463±3	–	23,0	646±3	–	–
7,5	472±3	473±1	25,0	657±3	–	–
10,0	497±3	–	27,0	676±3	–	–
15,0	511±3	512±1	28,0	687±3	–	–
20,0	580±3	–	29,0	697±3	31,8	700
25,0	663±3	–	30,5	717±3	–	–

На рисунке 3.13 представлен участок квазибинарной диаграммы состояния $(\text{LiF-NaF-KF})_{\text{эвт}}\text{-CeF}_3$, характер которой повторяет аналогичную диаграмму для расплава, содержащего NdF_3 . Система LiF-NaF-KF-CeF_3 в области концентраций CeF_3 до 30 мол.% имеет одну эвтектику при концентрации CeF_3 3,0 мол.% и температуре 445 °С, а также три перитектические точки: 7,5; 15,0 и 20,5 мол.% при 472; 512 и 600 °С, соответственно.

При увеличении концентрации CeF_3 до 3,0 мол.% температура плавления смеси почти не меняется – снижается с 454 до 445 °С. Пики на зависимостях, полученных методом дифференциально-сканирующей калориметрии, и перегибы на кривых термического анализа, соответствующие температурам ликвидуса и солидуса, не разделяются, что указывает на крайне узкую температурную область 5-10 °С, в которой в системе наблюдаются как твердая, так и жидкая фазы. Дальнейшее увеличение концентрации CeF_3 приводит к плавному росту температуры плавления смеси. При этом до концентрации 7,5 мол.% температура солидуса, при которой расплав кристаллизуется, составляет 445 °С, при более высокой концентрации – 470 °С.

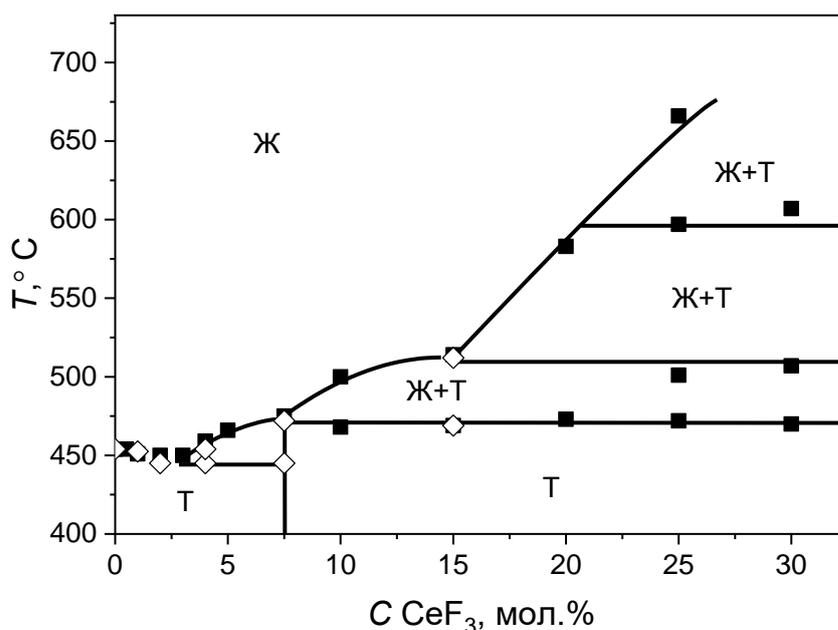


Рисунок 3.13 – Фрагмент диаграммы состояния квазибинарной системы LiF-NaF-KF-CeF_3

Для определения фазового состава кристаллизованного плава методом РФА была проанализирована закаленная проба расплава LiF-NaF-KF-CeF_3 , содержащая 4,0 мол.% трифторида церия. Полученная дифрактограмма приведена на рисунке 3.14.

На рентгенограмме присутствуют рефлексы трех фаз: кубических фторидов лития, натрия и калия и орторомбическая фаза, аналогичная фазе $\text{Li}_2\text{K}_5\text{NdF}_{10}$, но со смещенными в сторону меньших углов рефлексами за счет увеличенных параметров решетки. Для определения параметров кристаллической решетки дифрактограмма была обработана по методу полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного комплекса FullProf.

Таким образом, можно утверждать о существовании в системе LiF-NaF-KF-CeF₃ при кристаллизации соединения Li₂K₅CeF₁₀ с орторомбической решеткой пространственной группы *Pnma* и параметрами решетки $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; $a=20,72511 \text{ \AA}$, $b=7,78829 \text{ \AA}$, $c=6,94090 \text{ \AA}$.

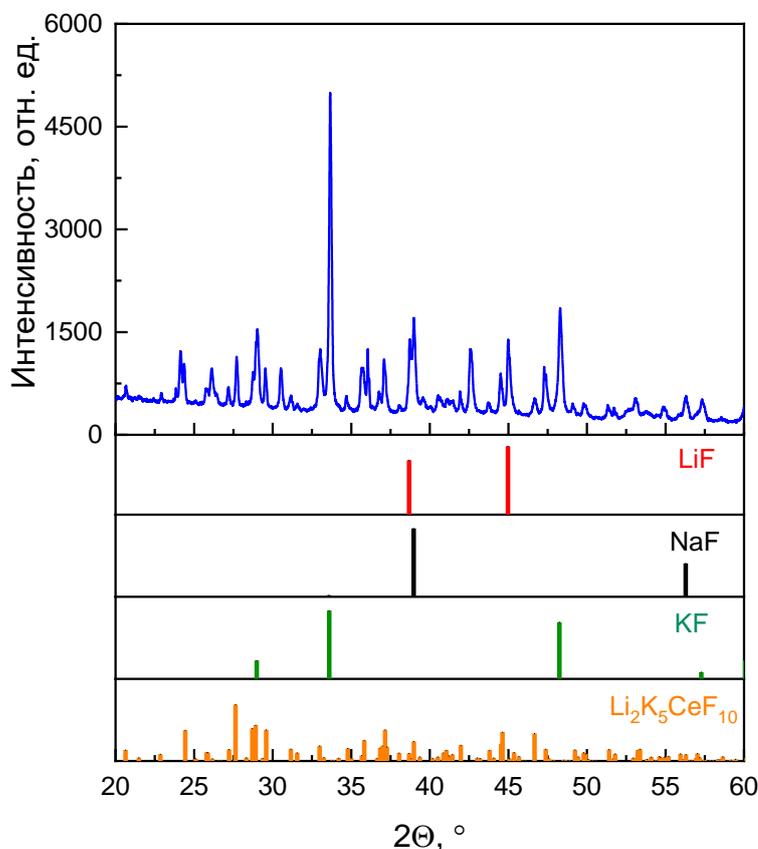
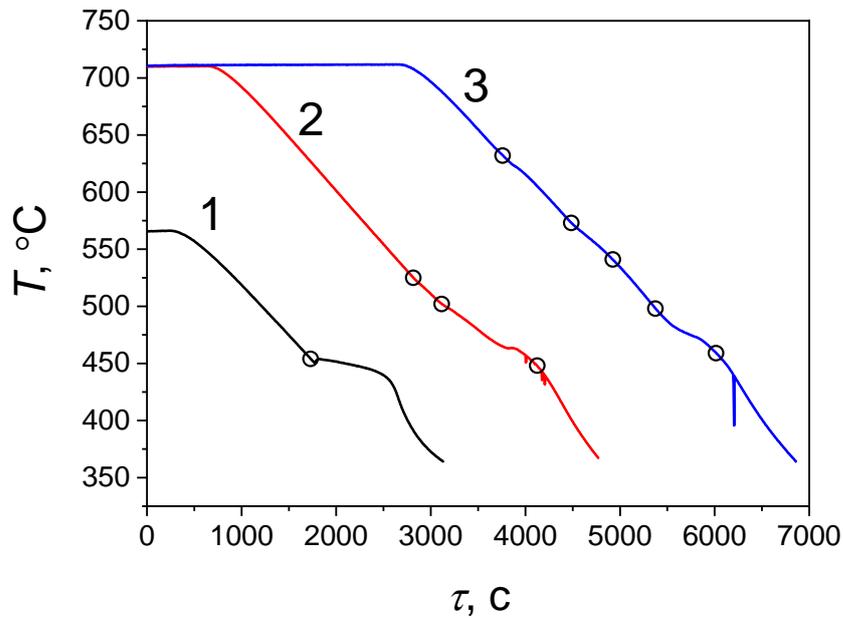


Рисунок 3.14 – Рентгенограмма застывшего плава LiF-NaF-KF + 4,0 мол.% CeF₃

3.3.3 Растворимость LaF₃

Ввиду того, что данные, полученные тремя различными методами: методом анализа кривых охлаждения, методом ДСК и визуально-политермическим методом при исследовании систем LiF-NaF-KF-NdF₃ и LiF-NaF-KF-CeF₃ показали хорошую сходимость результатов, для исследования системы LiF-NaF-KF-LaF₃ был выбран только первый метод как наименее трудозатратный и наиболее экспрессный.

Типичные кривые охлаждения для расплавов LiF-NaF-KF-LaF₃ с различным содержанием фторида лантана представлены на рисунке 3.15. На них видны перегибы, помеченные круглыми маркерами и соответствующие появлению первой твердой фазы или, другими словами, температуре ликвидуса, а также последующие тепловые эффекты, соответствующие изменению состава жидкой и твердой фазы. Очевидно, что с увеличением содержания фторида лантана в расплаве температура ликвидуса смещается в область более высоких температур, в то время как температура полной кристаллизации расплава (солидуса) остается неизменной и составляет $448 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.



1 – LiF-NaF-KF; 2 – LiF-NaF-KF + 10,0 мол.% LaF₃; 3 – LiF-NaF-KF + 20,0 мол.% LaF₃

Рисунок 3.15 – Кривые охлаждения расплава LiF-NaF-KF с различным содержанием LaF₃

Полученные данные по температурам ликвидуса и солидуса приведены в таблице 3.3. На рисунке 3.16 представлен построенный по полученным данным участок квазибинарной диаграммы плавкости системы LiF-NaF-KF-LaF₃.

Аналогично системам LiF-NaF-KF-CeF₃ и LiF-NaF-KF-NdF₃ квазибинарная диаграмма состояния системы с LaF₃ имеет одну эвтектическую точку при содержании трифторида лантана 2,5 мол.% и температуре 448 °С, а также две перитектические точки: 7,5 и 15,0 мол.% при 500 и 573 °С. В соответствии с полученными данными, окончательная кристаллизация расплава происходит при 448 °С с добавкой до 15,0 мол.% LaF₃ и при 459 °С с добавкой более 20,0 мол.% LaF₃. Растворимость фторида лантана в расплаве (LiF-NaF-KF)_{эвт} достигает 15,0 мол.% при температуре 573 °С и 25,0 мол.% – при 655 °С, что находится в хорошем соответствии с результатами, полученными при изучении растворимости трифторидов церия и неодима.

Таблица 3.3 – Температуры ликвидуса и солидуса расплава

S LaF ₃ , мол.%	T ликвидуса, °С	T солидуса, °С
0	454±3	–
2,5	448±3	–
5,0	484±3	448±3
10,0	525±3	448±3
15,0	573±3	448±3
20,0	632±3	459±3
25,0	655±3	461±3

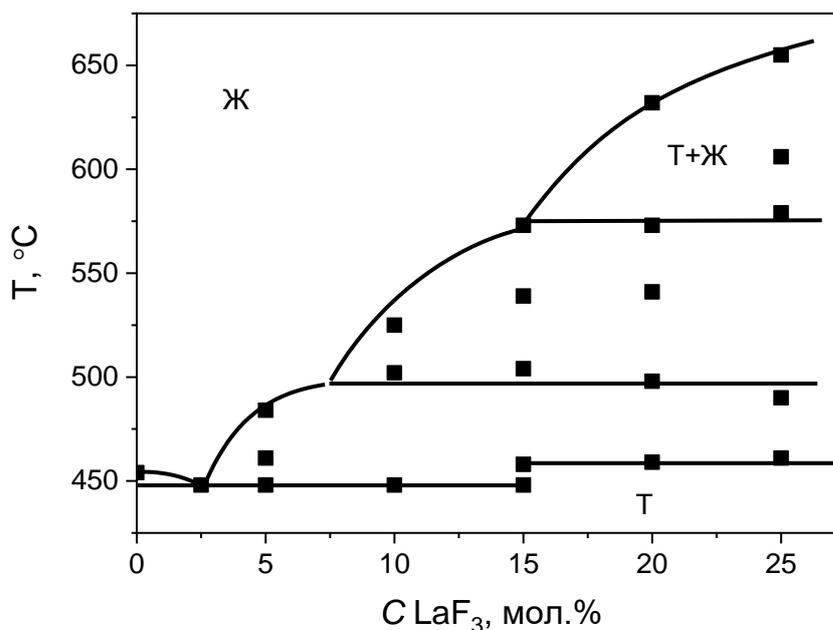


Рисунок 3.16 – Фрагмент диаграммы состояния квазибинарной системы LiF-NaF-KF-LaF₃

3.3.4 Растворимость UF₄

Исследования растворимости тетрафторида урана в LiF-NaF-KF сопряжены с рядом сложностей. В первую очередь, это образование большого количества различных твердых фаз. В качестве примера на рисунках 3.17 и 3.18 приведены диаграммы состояния NaF-UF₄ и KF-UF₄ [85]. Система KF-UF₄ имеет шесть различных твердых фаз. В системе LiF-UF₄ также образуются три соединения: 4LiF·UF₄, 7LiF·6UF₄ и LiF·4UF₄ [85]. Таким образом, в системе LiF-NaF-KF-UF₄ возможно образование не менее 13 твердых фаз.

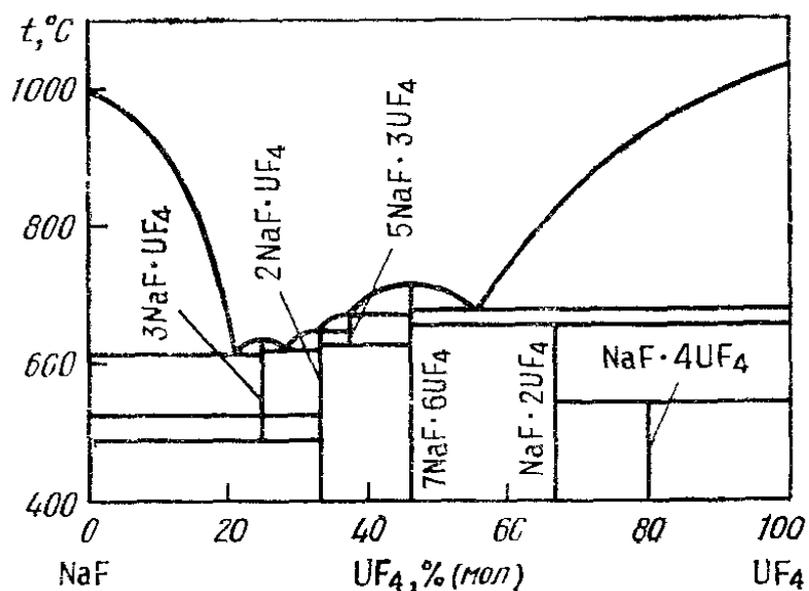


Рисунок 3.17 – Диаграмма состояния системы NaF-UF₄ [85]

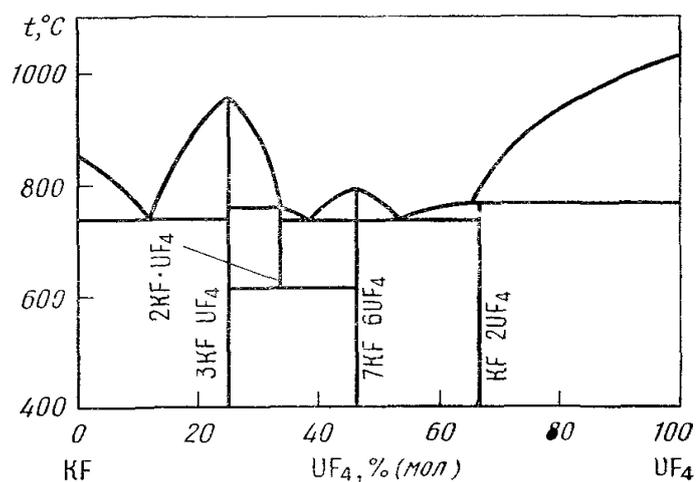
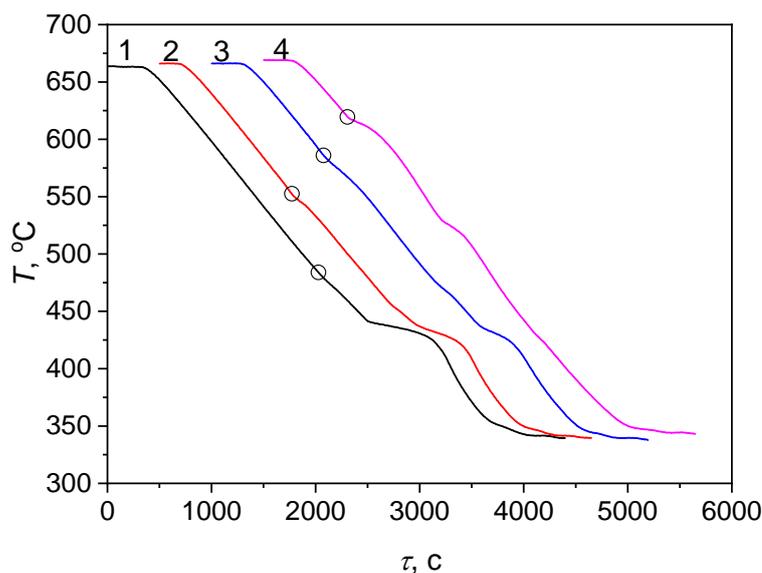


Рисунок 3.18 – Диаграмма состояния системы KF-UF₄ [85]

На рисунке 3.19 представлены кривые охлаждения расплава LiF-NaF-KF с различным содержанием тетрафторида урана. Перегибы на кривых охлаждения, соответствующие температуре ликвидуса, отмечены круглыми маркерами. С ростом содержания тетрафторида урана в расплаве LiF-NaF-KF температура ликвидуса увеличивается.



1 – LiF-NaF-KF + 2,0 мол.% UF₄; 2 – LiF-NaF-KF + 6,0 мол.% UF₄;
3 – LiF-NaF-KF + 8,0 мол.% UF₄; 4 – LiF-NaF-KF + 12,0 мол.% UF₄

Рисунок 3.19 – Кривые охлаждения расплава LiF-NaF-KF с различным содержанием UF₄

Результаты исследований растворимости UF₄ в расплаве LiF-NaF-KF, полученные методом анализа кривых охлаждения, и литературные данные, полученные методом изотермической выдержки [77], представлены на рисунке 3.20. Полученные результаты значительно отличаются от опубликованных ранее данных. Вероятнее всего, при измерении растворимости методом изотермического насыщения происходило образование мелкодисперсной твердой фазы, которая находилась в расплаве в виде взвеси, что и привело к завышению результатов.

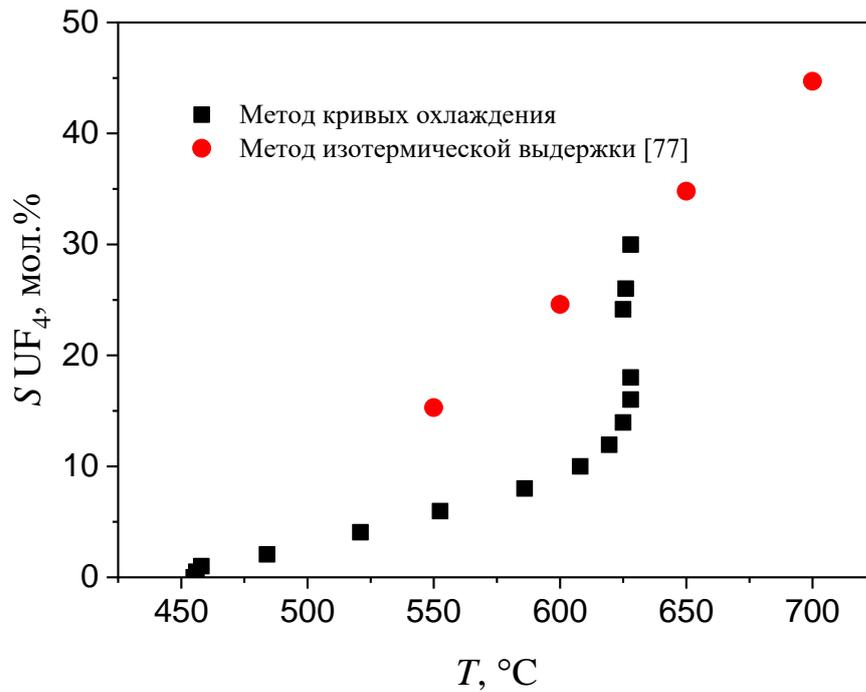


Рисунок 3.20 – Растворимость тетрафторида урана в расплаве LiF-NaF-KF

В таблице 3.4 приведены результаты измерения температур ликвидуса расплавов LiF-NaF-KF-UF₄, полученные методами анализа кривых охлаждения и ДСК. Результаты, полученные двумя методами – ДСК и термического анализа кривых охлаждения, хорошо согласуются между собой.

Таблица 3.4 – Данные по растворимости (S) UF₄ в расплаве LiF-NaF-KF

S UF ₄ , мол.%	T ликвидуса, °C		Работа [77]	
	кр. охл.	ДСК	S UF ₄ , мол.%	T лик, °C
0	455±3	–	–	–
0,5	456±3	–	–	–
1,0	458±3	–	–	–
2,0	484±3	–	–	–
4,0	521±3	–	–	–
6,0	553±3	550±1	–	–
8,0	586±3	590±1	–	–
10,0	608±3	–	–	–
12,0	620±3	610±1	–	–
14,0	625±3	–	–	–
16,0	628±3	–	15,3	550
18,0	628±3	–	–	–
20,0	623±3	–	–	–
22,0	621±3	–	–	–
24,0	625±3	–	24,6	600

Продолжение таблицы 3.4

$S \text{ UF}_4$, мол.%	T ликвидуса, °C		Работа [77]	
	кр. охл.	ДСК	$S \text{ UF}_4$, мол.%	T лик, °C
26,0	626±3	–	–	–
28,5	609±3	–	–	–
30,0	628±3	–	–	–
–	–	–	34,8	650
–	–	–	44,7	700

На рисунке 3.21 приведен участок квазибинарной диаграммы состояния системы LiF-NaF-KF-UF₄, на которой черными квадратными маркерами отмечены данные, полученные методом анализа кривых охлаждения, а белыми ромбическими маркерами – методом ДСК. Увеличение содержания тетрафторида урана до 10 мол.% приводит к резкому увеличению температуры ликвидуса системы до 610 °C, после чего концентрация UF₄ не оказывает существенного влияния на температуру ликвидуса системы. Такой нетипичный вид диаграммы состояния согласуется с имеющимися литературными данными для двойных систем тетрафторида урана с фторидами щелочных металлов, в которых существует большое количество конгруэнтно плавящихся соединений.

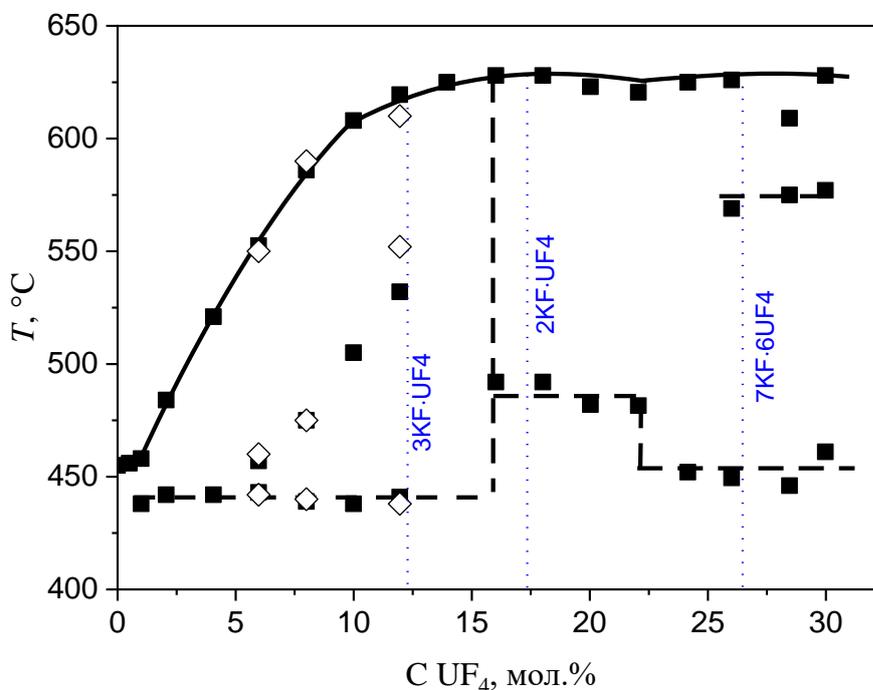


Рисунок 3.21 – Диаграмма плавкости системы LiF-NaF-KF-UF₄

Для определения фазового состава твердых образцов плава LiF-NaF-KF-UF₄ с различным содержанием тетрафторида урана были проанализированы методом РФА образцы закаленных плавов. Полученные рентгенограммы приведены на рисунках 3.22 и 3.23.

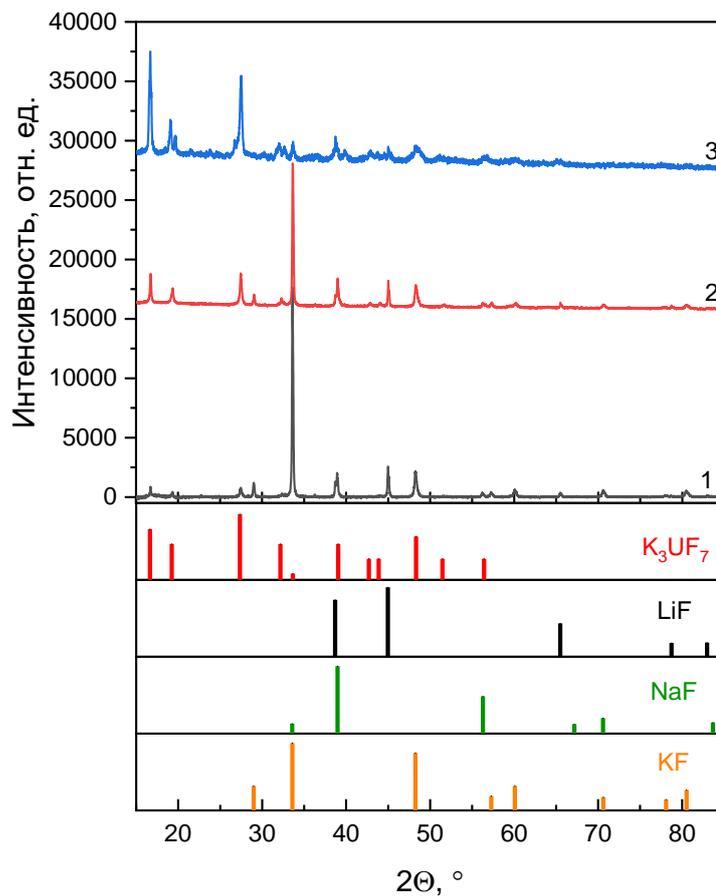


Рисунок 3.22 – Рентгенограммы образцов LiF-NaF-KF с добавкой UF₄: 0,5 мол.% (1); 2,0 мол.% (2) и 10,0 мол.% (3)

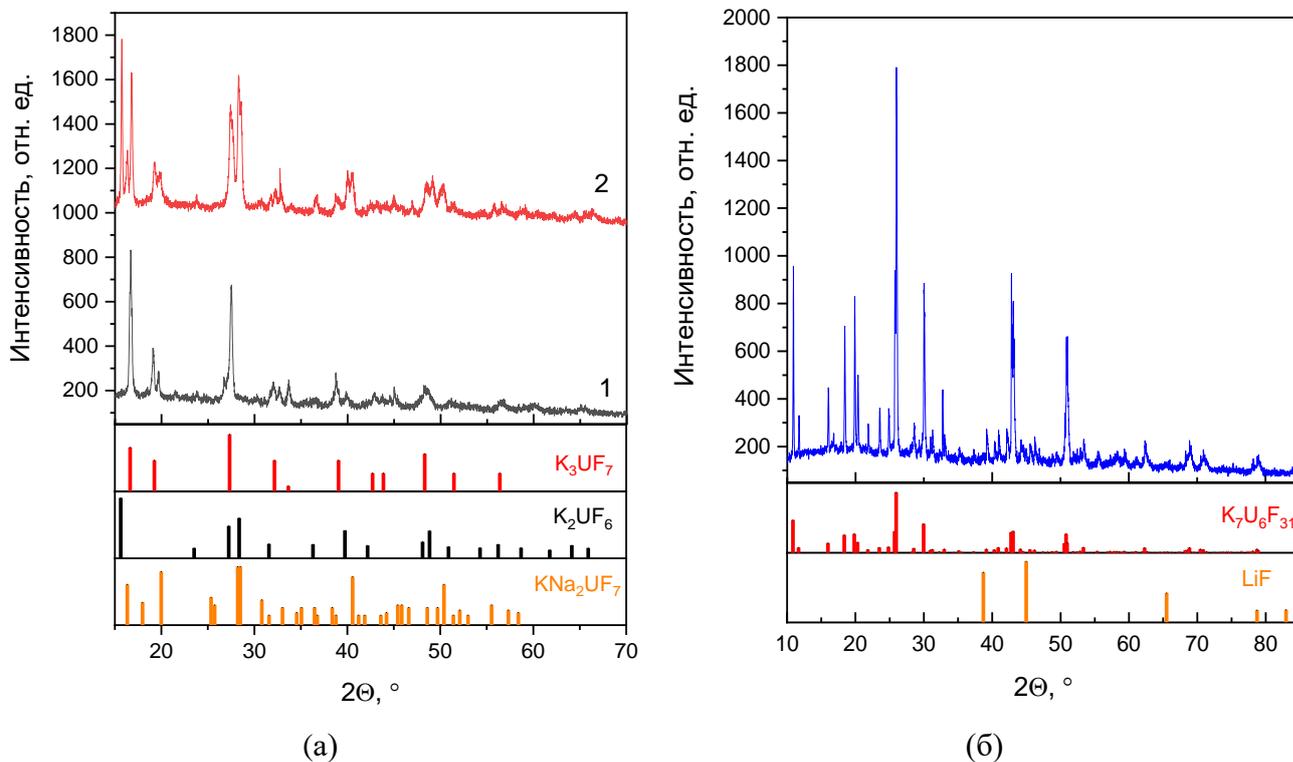


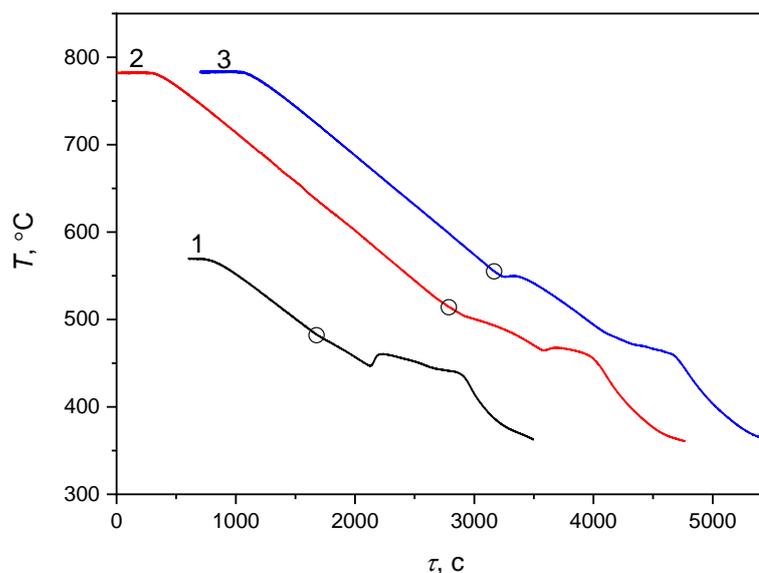
Рисунок 3.23 – Дифрактограммы расплавов LiF-NaF-KF-UF₄ с содержанием UF₄: 12 мол.% (1, а); 16 мол.% (2, а) и 30 мол.% (б)

Введение добавки тетрафторида урана в расплав LiF-NaF-KF приводит к образованию в закаленных пробах плава фазы K_3UF_7 , которая, согласно имеющимся литературным данным (рисунок 3.18), конгруэнтно плавится при температуре $957\text{ }^\circ\text{C}$, что подтверждает предположение о возможном завышении результатов измерения растворимости методами изотермической выдержки из-за образования тугоплавких соединений урана. На дифрактограммах образцов закаленного плава LiF-NaF-KF с содержанием тетрафторида урана 0,5–10 мол.% (рисунок 3.22) видно, что образцы с концентрацией до 10 мол.% UF_4 являются четырехфазными и состоят из кубических фаз фторидов лития, натрия, калия и K_3UF_7 , причем с ростом концентрации UF_4 отмечается увеличение пиков, относящихся к фазе K_3UF_7 , и уменьшение пиков фазы KF.

При концентрации 12 мол.% появляются пики пятой фазы – K_2UF_6 (рисунок 3.23 (а)), что хорошо согласуется с данными для двойной системы KF- UF_4 . При содержании UF_4 16 мол.% фаза фторида калия полностью исчезает, и появляются рефлексы, соответствующие фазе KNa_2UF_7 . На дифрактограмме закаленной пробы плава, содержащего 30 мол.% UF_4 (рисунок 3.23 (б)), присутствуют пики двух фаз: $K_7U_6F_{31}$ и LiF.

3.3.5 Растворимость смеси CeF_3 - NdF_3

Соотношение фторидов церия и неодима было выбрано равным 62/38 исходя из расчетов равновесной концентрации ЖСР-С удельной тепловой мощностью 100 кВт/л с учетом допущений, что фторид церия имитирует фторид плутония, а фторид неодима – фториды америция и кюрия [81]. На рисунке 3.24 приведены полученные кривые охлаждения для расплавов с различной суммарной концентрацией добавок трифторидов РЗМ. Первый перегиб на кривых охлаждения соответствует температуре ликвидуса, и отмечен на рисунке круглыми маркерами.



1 – LiF-NaF-KF + 5,0 мол.% (NdF_3 - CeF_3);
2 – LiF-NaF-KF + 12,0 мол.% (NdF_3 - CeF_3); 3 – LiF-NaF-KF + 18,0 мол.% (NdF_3 - CeF_3)

Рисунок 3.24 – Кривые охлаждения расплавов LiF-NaF-KF- CeF_3 - NdF_3

Очевидно, что ниже температуры ликвидуса происходит еще несколько экзотермических превращений в расплаве. Это связано с многокомпонентностью расплава и, как следствие, с образованием твердых фаз различного состава, что хорошо согласуется с описанными ранее результатами для индивидуальных фторидов РЗМ. По причине большого количества перегибов на кривой охлаждения для данной системы определяли только температуру ликвидуса.

Температурная зависимость растворимости смеси NdF_3 и CeF_3 в расплаве LiF-NaF-KF представлена на рисунке 3.25. Также на этом рисунке нанесены данные по растворимости индивидуальных фторидов церия и неодима, описанные в пунктах 3.3.1 и 3.3.2 настоящей работы. Видно, что данные по растворимости смеси РЗМ хорошо согласуются с данными по растворимости индивидуальных фторидов церия и неодима, что объясняется близкими свойствами трехвалентных РЗМ между собой.

В расплаве LiF-NaF-KF РЗМ образуют комплексные ионы со структурой искаженных октаэдров LnF_6^{3-} , оттягивая ионы фтора на себя [86]. При растворении они конкурируют между собой, поэтому суммарная растворимость смеси трифторидов церия и неодима близка к растворимости индивидуальных фторидов. Так при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в расплаве LiF-NaF-KF растворимость РЗМ составляет 51 мас.%, а при 650°C превышает 60 мас.%

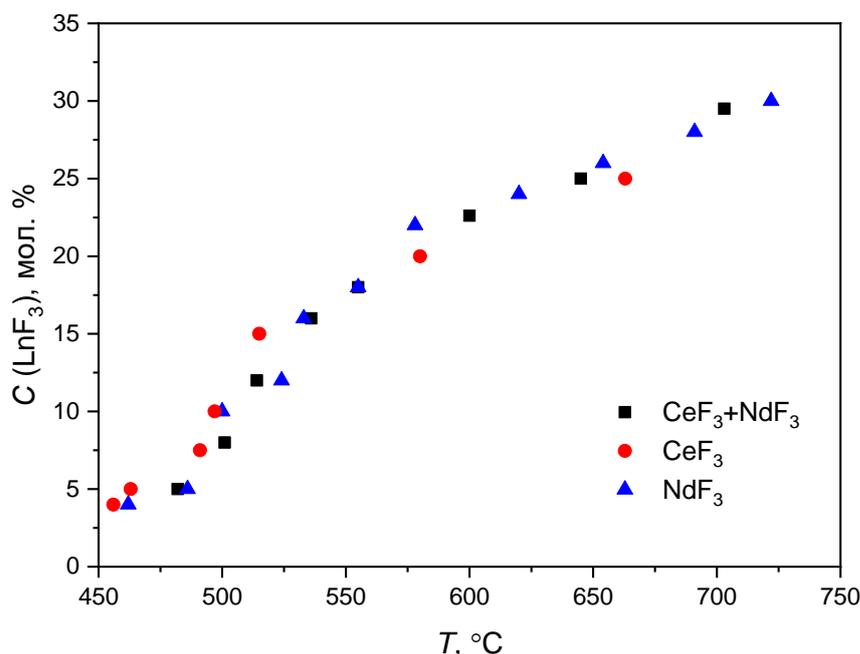


Рисунок 3.25 – Температурные зависимости растворимостей индивидуальных CeF_3 и NdF_3 , а также их смеси в расплаве LiF-NaF-KF

3.3.6 Растворимость смеси $\text{CeF}_3\text{-NdF}_3\text{-UF}_4$

Состав смеси фторидов был выбран на основании расчетов равновесной концентрации ЖСР-С удельной тепловой мощностью 100 кВт/л и, как отмечалось выше, с учетом допущений, что фторид церия имитирует фторид плутония, фторид неодима – фториды америция и кюрия, а

фторид урана – фторид нептуния [81]. На каждом этапе в соль-растворитель LiF-NaF-KF вносили три навески: NdF_3 , CeF_3 и UF_4 , соответствующие определенной концентрации смеси (NdF_3 - CeF_3 - UF_4) состава: 24 мол.% UF_4 , 29 мол.% NdF_3 и 47 мол.% CeF_3 в расплаве LiF-NaF-KF. Примеры кривых охлаждения системы LiF-NaF-KF-(NdF_3 - CeF_3 - UF_4) представлены на рисунке 3.26.

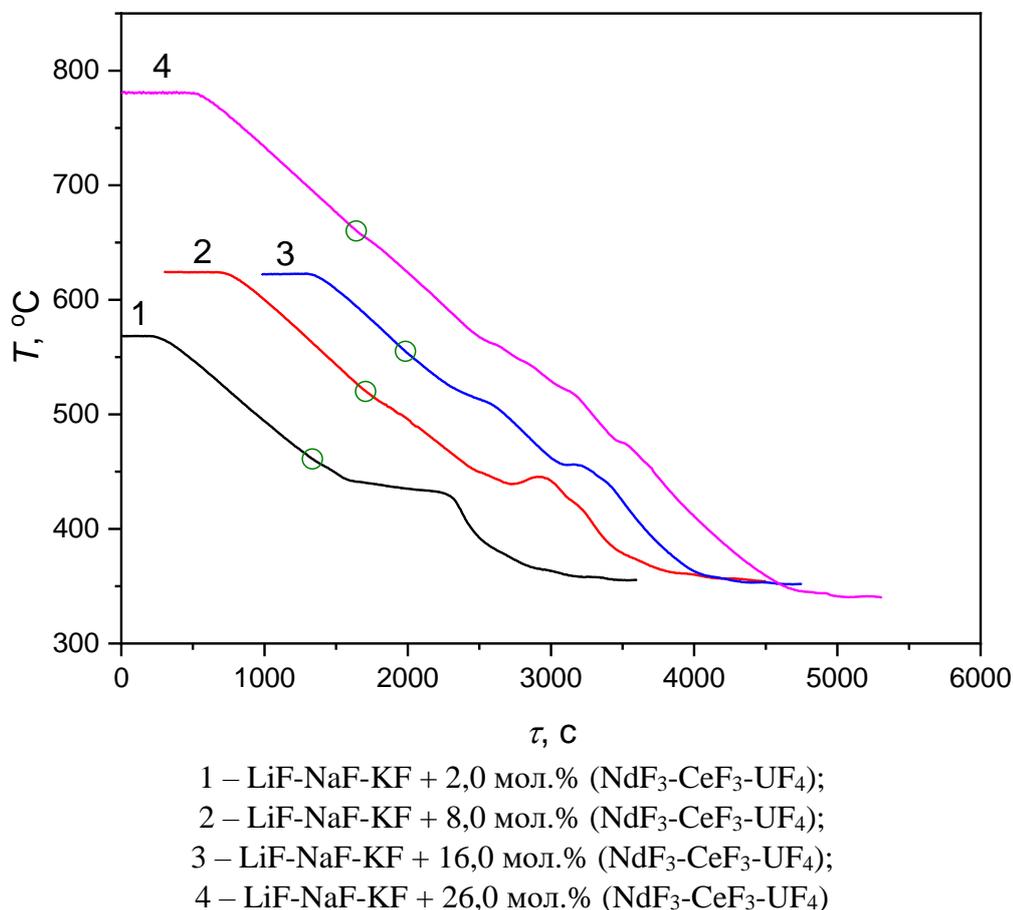


Рисунок 3.26 – Кривые охлаждения расплава LiF-NaF-KF с различным содержанием смеси фторидов урана, церия и неодима

По точкам перегиба на кривых охлаждения была построена температурная зависимость растворимости данной смеси фторидов в расплаве LiF-NaF-KF. На рисунке 3.27 приведены полученные зависимости растворимости трифторидов неодима, церия, тетрафторида урана и их смеси в расплаве LiF-NaF-KF. В таблице 3.5 приведены полученные результаты измерения температуры ликвидуса.

Растворимость трифторидов церия и неодима близки по своим значениям. Растворимость тетрафторида урана заметно ниже, чем у фторидов лантанидов при одинаковых температурах. Совместная растворимость UF_4 - CeF_3 - NdF_3 в расплаве LiF-NaF-KF находится по своим значениям между растворимостью фторидов РЗМ и урана. Однако при температуре выше 550 °C растворимость смеси значительно увеличивается и достигает значений растворимости индивидуальных РЗМ.

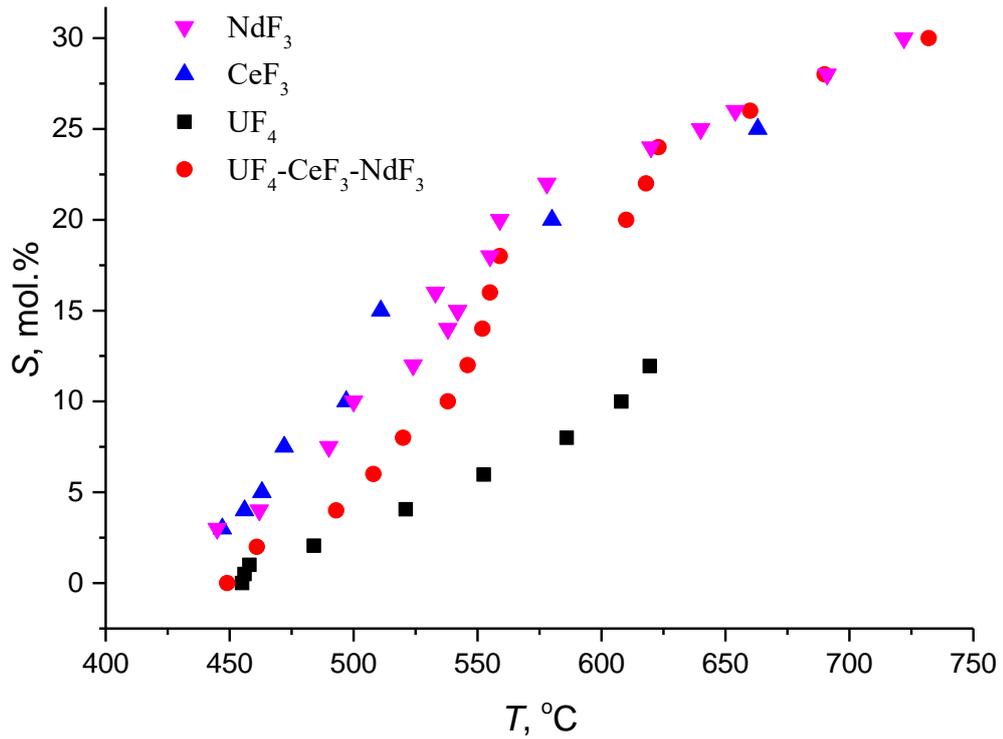


Рисунок 3.27 – Температурные зависимости растворимости NdF_3 , CeF_3 , UF_4 и их смеси в расплаве LiF-NaF-KF

Таблица 3.5 – Данные по растворимости (S) смеси $\text{UF}_4\text{-CeF}_3\text{-NdF}_3$ в расплаве LiF-NaF-KF

S смеси $\text{UF}_4\text{-CeF}_3\text{-NdF}_3$, мол. %	T лик, °C	S смеси $\text{UF}_4\text{-CeF}_3\text{-NdF}_3$, мол. %	T лик, °C
0	449±3	16	555±3
2	461±3	18	559±3
4	493±3	20	610±3
6	508±3	22	618±3
8	520±3	24	623±3
10	538±3	26	660±3
12	546±3	28	690±3
14	552±3	30	732±3

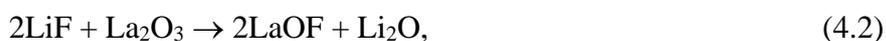
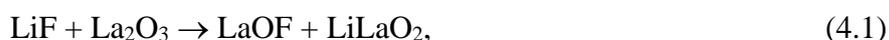
4 Взаимодействие расплава LiF-NaF-KF, содержащего фториды РЗМ и урана, с оксидом лития и компонентами воздуха

4.1 Литературный обзор

В процессе работы ЖСР нельзя исключать возможность взаимодействия топливной соли с атмосферой воздуха, внешними окислителями и соединениями, содержащими анионы кислорода. В связи с этим исследования, направленные на изучение механизмов и продуктов такого взаимодействия, являются чрезвычайно важными с точки зрения прогнозирования этих процессов и разработки проектных аварий ЖСР. Кроме того, одним из возможных способов переработки ОЯТ ЖСР является осаждение компонентов расплава в виде труднорастворимых соединений, например оксидов.

Взаимодействию расплавов, содержащих хлориды РЗМ и актинидов, с кислородом и влагой посвящено большое количество экспериментальных работ [63, 64, 88-92], в то время как для расплавов на основе LiF-NaF-KF подобные работы крайне ограничены. Связано это, вероятнее всего, со сложностью в подборе конструкционных материалов, которые, с одной стороны, были бы устойчивы к кислороду при высоких температурах, а с другой, не взаимодействовали с фторидным расплавом. Поэтому, как правило, кислород задается во фторидные расплавы в виде оксидов щелочных или щелочноземельных металлов.

В работе [93] с помощью метода ЯМР-спектроскопии изучена структура расплавов фторида лантана с фторидами щелочных металлов (лития, натрия, калия, цезия и рубидия) как с добавкой оксида кальция, так и без него. Установлено, что катион лантана в чисто фторидном расплаве координирован шестью анионами фтора с образованием комплекса LaF_6^{3-} при низкой концентрации (мольной доли) LaF_3 и 7-8 анионами фтора – при высокой мольной доле LaF_3 . Кроме того, обнаружено, что в ряду CsF, KF, NaF, LiF координационное число иона лантана по фтору увеличивается. Добавление источников иона кислорода CaO в расплавленную систему LiF-LaF₃ приводит к образованию оксифторида лантана и осаждению LaOF. Образование La₂O₃ не наблюдается даже при высокой концентрации оксида кальция. Возможные обменные реакции в расплавленных системах LiF-CaF₂-La₂O₃ исследованы в работе [94] методом циклической вольтамперометрии. Обнаружено, что химические реакции протекают в системе во время растворения оксида лантана. Авторы предполагают протекание реакций в изученных системах, уравнения которых можно записать в виде (4.1)-(4.4):





Стоит отметить, что изменение энергии Гиббса для реакции (4.3) положительное в диапазоне температур от 0 до 1000 °С ($\Delta G = 326,57$ кДж при $T=700$ °С), что говорит о малой вероятности протекания данной реакции. Образование оксифторидов в расплаве фторидов щелочных и щелочноземельных металлов хорошо коррелируют с результатами исследования пирогидролиза чистых фторидов РЗМ. В работе [95] методом термогравиметрии было показано, что в присутствии влажного воздуха трифториды РЗМ (от La до Lu, кроме Ce) переходят в оксифторид через стадию образования соединения $\text{Ln}_4\text{O}_3\text{F}_6$, при этом фаз оксидов в продуктах пирогидролиза обнаружено не было, не смотря на тот факт, что ранние работы указывали оксифторид РЗМ в качестве промежуточного продукта, а конечным продуктом считался полупроцентный оксид Ln_2O_3 [96]. Также авторы [95] отметили последовательное уменьшение температуры начала процесса пирогидролиза при увеличении атомного номера РЗМ, а также, что фторид церия CeF_3 является исключением из наблюдаемых общих закономерностей: эффект уменьшения массы образца был зафиксирован уже при температуре 500 °С, что более, чем на 200 °С ниже температур первой стадии пирогидролиза других фторидов РЗМ. Авторы связали это с возможным изменением степени окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} .

Образование осадка оксифторидов неодима, самария и гадолиния в расплаве LiF-CaF_2 , содержащем фториды РЗМ, после добавки оксида лития также наблюдалось в работе [97]. При этом исследования расплава методом квадратно-волновой вольтамперометрии показали, что при добавлении оксида лития в расплавы $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3$ и $\text{LiF-CaF}_2\text{-GdF}_3$ не наблюдается появление каких-либо новых пиков, а пики, соответствующие восстановлению ионов РЗМ, пропорционально уменьшаются. Из чего авторы [97] делают вывод, что в расплаве не образуются новые электроактивные частицы, а весь образующийся оксифторид выпадает в осадок в отличие от фторидно-хлоридных расплавов, таких как KCl-KF , в которых добавка оксифторида гадолиния растворяется, и гадолиний может быть электрохимически восстановлен до металла [98].

Горбунов с соавторами [99] реализовал осаждение оксидов урана, плутония и осколочных редкоземельных элементов из расплава их фторидов в топливной соли LiF-NaF путем введения в расплав оксида кальция. После осаждения содержание урана и плутония в расплаве составляло около 0,1 мас.%, а лантана и церия около 0,05 мас.%. Основным недостатком осаждения окисью кальция является образование фторида кальция, удаление которого из топливной соли для сохранения ее состава при рециклировании является сложной задачей, т.к. кальций является более электроотрицательным металлом по сравнению с литием и натрием. В патенте [100] для осаждения делящихся оксидов и осколочных нуклидов из расплава LiF-NaF-KF предлагают композиционную смесь, полученную замещением фторида лития в

эвтектической смеси LiF-NaF-KF на его оксид при сохранении смеси исходного отношения атомных процентов Li:Na:K=1,0:0,25:0,9. По утверждению авторов патента, полнота осаждения нуклидов предлагаемой композиционной смесью не уступает полноте осаждения окисью кальция [99]. Так, при совместном осаждении урана и неодима из эвтектического расплава LiF-NaF-KF при 600 °С композиционной смесью Li₂O-NaF-KF содержание урана в расплаве уменьшалось с 3,06 до 0,08 мас.%, а неодима – с 0,29 до 0,04 мас.%. Согласно данным рентгенофазового анализа, уран и неодим находились в осадке в форме механической смеси оксидов UO₂ и Nd₂O₃.

Осаждение диоксида урана из расплава LiF-NaF-KF-UF₄ при добавлении оксида лития было зафиксировано также в работе [101]. Авторы не ставили перед собой задачу максимально полно осадить уран из расплава, поэтому остаточная концентрация, которая была ими достигнута, составляла 0,4 мас.% при начальной концентрации тетрафторида урана 2,3 мас.%. При этом был отмечен тот факт, что равновесие в системе наступает только через 4,5 ч после сброса навески оксида лития в расплав, а кажущееся произведение растворимости UO₂ в расплаве LiF-NaF-KF-UF₄-Li₂O составило $4,75 \cdot 10^{-6}$ моль³/кг³.

Единственной работой, в которой описано взаимодействие расплава LiF-NaF-KF-UF₄ с кислородом, является работа китайских ученых [102]. Окисление проводили в платиновом тигле барботированием расплава кислородом, а продуктом окисления являлся оксифторид урана UO₂F₂, который растворялся в расплаве. При этом цвет расплава менялся с зеленого на желтый, но никакого видимого осадка диоксида не наблюдалось, как и не наблюдалось изменения концентрации урана в расплаве, которое определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Полученный расплав подвергали электролизу, и на инертном платиновом электроде был получен осадок нанокристаллического диоксида урана.

4.2 Взаимодействие расплавов с компонентами воздуха

4.2.1 LiF-NaF-KF

Взаимодействие эвтектической смеси LiF-NaF-KF с воздухом проводили при комнатной температуре и при 650 °С. Приготовленный плав перетирали в агатовой ступке до получения мелкодисперсного порошка, выносили из перчаточного бокса и оставляли в стеклоуглеродном тигле на воздухе при температуре 25 °С, средних парциальных давлениях влаги 0,475 кПа и кислорода 19,8 кПа. Периодически от общей массы соли отбирали навески для анализа методами ИК-спектроскопии и РФА. На ИК-спектре исходной соли (рисунок 4.1 (а)) наблюдается только полоса поглощения фторида лития при 703 см⁻¹, что хорошо согласуется с литературными данными [103]. Полосы поглощения фторидов натрия и калия лежат в более низкочастотной области за пределами рабочего диапазона прибора. На РФА (рисунок 4.1 (б)) присутствуют

только рефлексы, соответствующие фазам фторидов лития, натрия и калия, при этом в течение первого часа никаких видимых изменений ни в ИК-спектре поглощения, ни в фазовом составе не было. Отсутствие на ИК-спектре полос поглощения, связанных с кристаллогидратной водой, позволяет утверждать, что содержание фазы $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ниже предела обнаружения метода, который составляет 10^{-4} мас.%. Набор полос поглощения, соответствующих $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на ИК-спектре появляется после выдержки в течение 24 ч при среднем парциальном давлении влаги 0,475 кПа, при этом рефлексы, соответствующие фазе $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, на рентгенограмме отсутствуют.

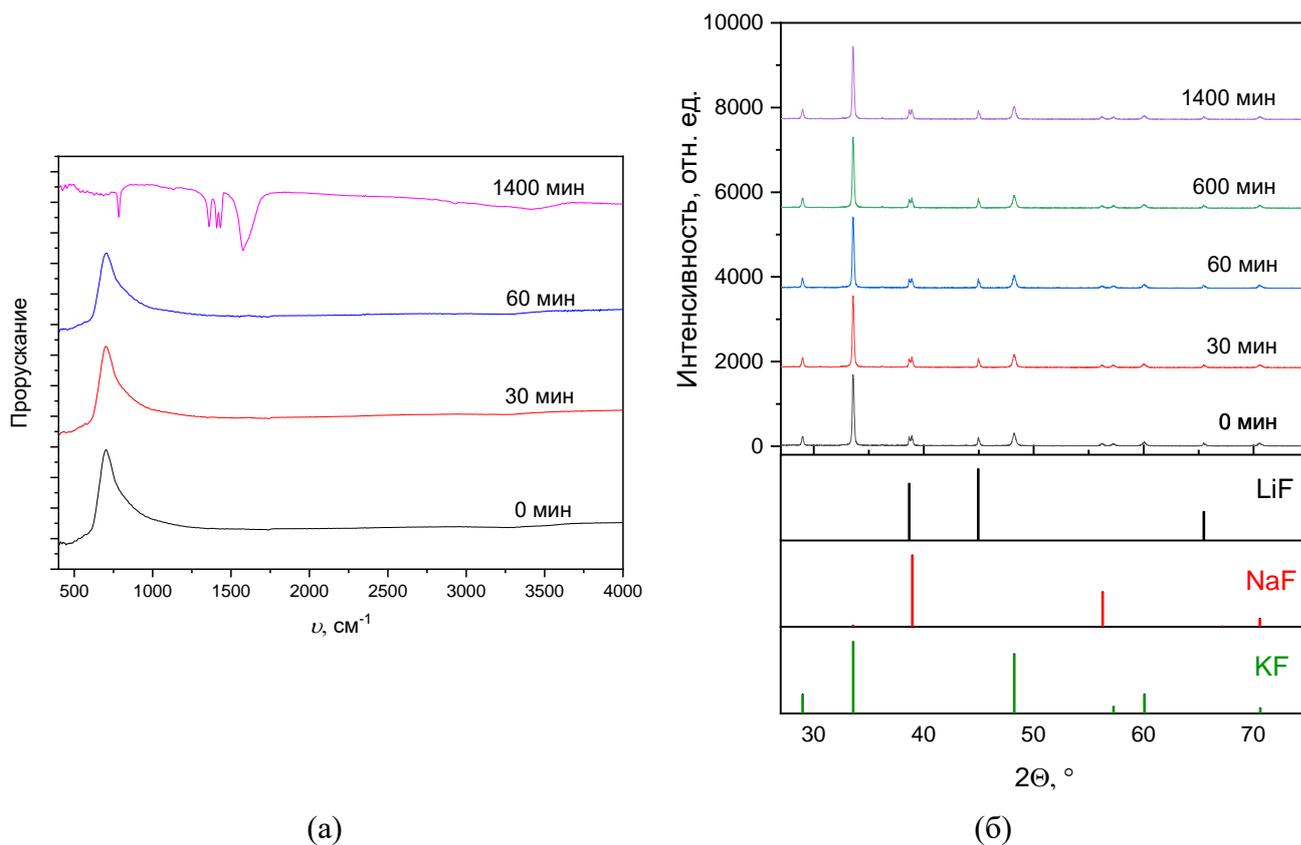


Рисунок 4.1 – ИК-спектр (а) и рентгенограммы (б) соли LiF-NaF-KF после экспозиции на воздухе

Увеличение парциального давления влаги в воздухе до 1,988 кПа при температуре 25°C приводит к значительному ускорению образования кристаллогидрата $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На рисунке 4.2 приведены РФА образцов, выдержанных при парциальном давлении влаги 1,988 кПа в течение 140 мин. Уже после 30 мин выдержки на рентгенограмме присутствуют пики фазы $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержание которой, определенное методом полнопрофильного анализа Ритвельда, составило 27,7 мас.%. По мере роста времени выдержки соли содержание фазы KF снижается, и полностью данная фаза исчезает после 75 минут экспозиции. Дальнейшая выдержка на воздухе приводит к снижению содержания кристаллогидрата, что связано с образованием аморфной фазы с большим содержанием влаги. После 140 мин экспозиции в полученной соли присутствуют только кристаллические фазы фторида лития и натрия.

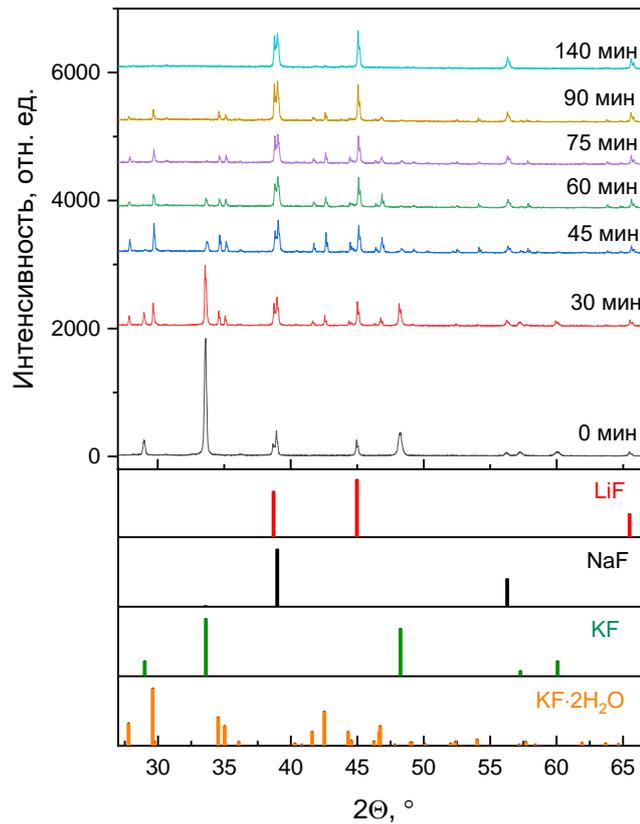


Рисунок 4.2 – Дифрактограммы соли LiF-NaF-KF после выдержки на воздухе

В расплавленном состоянии LiF-NaF-KF устойчив на воздухе, при длительной выдержке (в течение 3 ч) расплава в контакте с атмосферой воздуха спектральная картина не меняется: колебательные полосы, свидетельствующие о взаимодействии LiF-NaF-KF с компонентами атмосферы воздуха, не обнаруживаются. Отсутствие взаимодействия подтверждается и тем, что время выдержки расплава при синтезе из KHF_2 до полного удаления пузырьков газа из расплава варьировалось от 2 до 5 ч, при этом оно не оказывало существенного влияния ни на содержание кислородных примесей, ни на теплофизические характеристики расплава (температура и энтальпия плавления). Эти данные хорошо согласуются с результатами термодинамического моделирования, так для реакции (4.5):



изменение энергии Гиббса принимает отрицательные значения при температуре до 80 °С, при более высоких температурах протекание данной реакции маловероятно ($\Delta G = 132,80$ кДж при температуре плавления эвтектической смеси LiF-NaF-KF). Для реакций (4.6) и (4.7):



где $Me=Li, Na, K$, изменение энергии Гиббса в диапазоне температур от 0 до 800 °С положительное (от 100 до 400 кДж/моль для реакции (4.6) и от 290 до 375 кДж/моль для реакции (4.7)).

Таким образом показано, что эвтектическая смесь $LiF-NaF-KF$, которая при кристаллизации распадается на индивидуальные фазы фторидов, взаимодействует при комнатной температуре с влагой из воздуха с образованием $KF \cdot 2H_2O$, при этом в течение первого часа при невысокой относительной влажности (до 15 %) концентрация кристаллогидрата ничтожно мала, что позволяет, при необходимости, производить загрузку соли в установки на воздухе. При высокой относительной влажности (~85 %) в течение 30 минут образуется до 27 мас.% кристаллогидрата $KF \cdot 2H_2O$.

4.2.2 $LiF-NaF-KF-NdF_3$

Для исследования взаимодействия расплава, содержащего трифторид неодима, с атмосферой воздуха использовали эвтектический расплав $LiF-NaF-KF$ с добавкой 30 мас.% (8 мол.%) NdF_3 , который готовили прямым сплавлением подготовленного $LiF-NaF-KF$ с синтезированным NdF_3 . Сплавление производили в перчаточном боксе в атмосфере аргона в стеклоуглеродном тигле. Для гомогенизации расплав выдерживали в течение 7 ч при температуре 750 °С, после чего разливали в две стеклоуглеродные изложницы для получения двух, приблизительно равных по массе, слитков соли, один из которых использовали в эксперименте по изучению взаимодействия с кислородом, а второй – в качестве контрольного образца.

Исследуемый образец плава помещали в платиновый тигель, выносили из перчаточного бокса и помещали в кварцевом защитном стакане в предварительно разогретую до 750 °С печь сопротивления. Средние парциальные давления влаги и кислорода в течение эксперимента составляли 2,3 и 19,8 кПа, соответственно. На рисунке 4.3 представлена фотография расплава, находящегося в печи в начале эксперимента (а) и в конце 72 ч выдержки на воздухе (б).

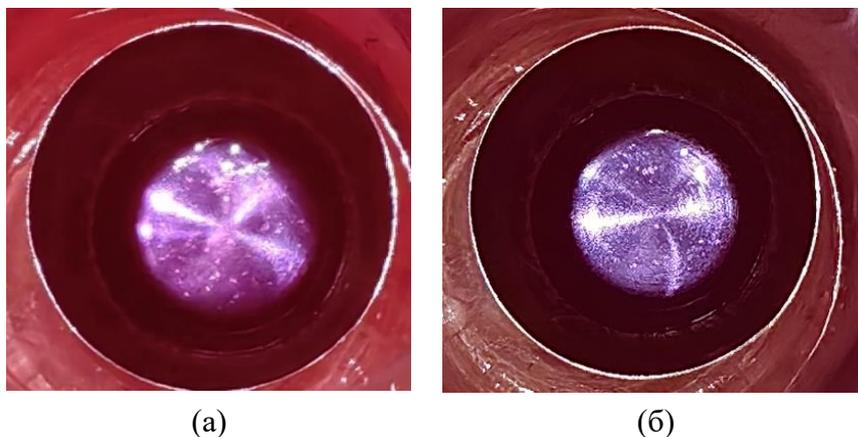


Рисунок 4.3 – Фотографии расплава $LiF-NaF-KF-NdF_3$ до (а) и после (б) изотермической выдержки на воздухе в течение 72 ч

Визуально в расплаве не наблюдалось образование твердой фазы. После выдержки расплав охлаждали до температуры 350-400 °С и переносили в перчаточный бокс с атмосферой аргона, где предварительно взвесив, повторно плавил для отбора из жидкой фазы проб для анализа.

Расплавы до и после изотермической выдержки не отличались друг от друга ни в расплавленном, ни в кристаллизованном виде. Изменения массы также не было зафиксировано. На рисунке 4.4. приведены рентгенограммы пробы расплава после выдержки и контрольного образца. Никаких значительных изменений в положении пиков и их интенсивности нет, в связи с чем можно утверждать, что никаких изменений с точки зрения фазового состава не произошло. Оба образца включали четыре фазы: LiF, NaF, KF и $\text{Li}_2\text{K}_5\text{NdF}_{10}$, соотношение фаз, рассчитанное путём полнопрофильного анализа методом Ритвельда, приведено в таблице 4.1.

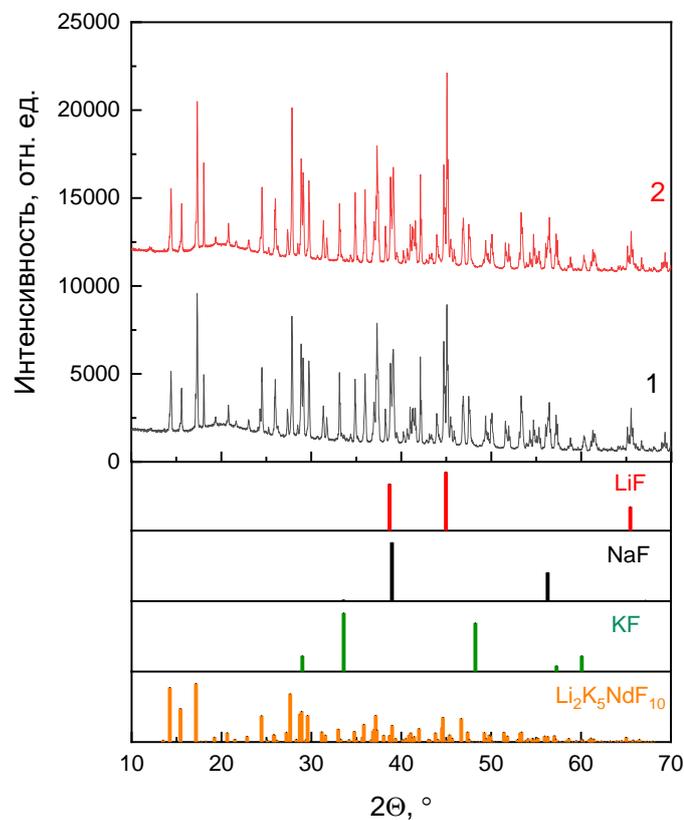
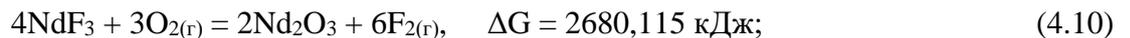
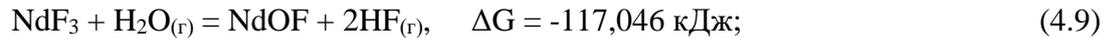
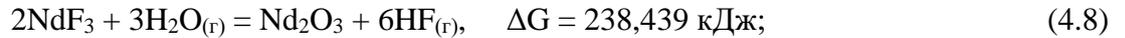


Рисунок 4.4 – Рентгенограммы образцов до (1) и после (2) выдержки на воздухе

Таблица 4.1 – Расчетное содержание фаз в образцах застывших плавов LiF-NaF-KF-NdF_3

Фаза	Содержание, мас.%	
	до выдержки	после выдержки на воздухе
LiF	53,3	52,5
NaF	24,6	26,8
KF	6,2	4,6
$\text{Li}_2\text{K}_5\text{NdF}_{10}$	15,9	16,1

По результатам анализа образцов методом ИСП-МС содержание неодима в пересчете на трифторид в контрольном образце составило 30,38 мас.%, а после выдержки – 30,82 мас.%. Ниже приведены возможные взаимодействия трифторида неодима с кислородом и влагой воздуха и расчетные значения изменения энергии Гиббса при температуре 750 °С:



Очевидно, что наиболее вероятной реакцией является гидролиз трифторида неодима с образованием NdOF, что хорошо согласуется с литературными данными [95], в которых показано, что пирогидролит фторида неодима начинается при температуре 700 °С. Стоит отметить, что в расчетах не учитывалась активность фторида неодима в расплаве, которая, вероятнее всего, меньше 1 за счет взаимодействия с фторидами лития и калия. Снижение активности трифторида приведет к смещению равновесия реакции (4.9) влево, за счет чего температура начала пирогидролита увеличивается. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в расплавленном состоянии трифторид неодима, растворенный в LiF-NaF-KF, не взаимодействует с кислородом и влагой воздуха при температуре до 750 °С.

4.2.3 LiF-NaF-KF-CeF₃

В платиновый тигель помещали плав LiF-NaF-KF, содержащий 15 мол.% CeF₃, и нагревали в печи в перчаточном боксе в атмосфере аргона до 750 °С. После гомогенизации расплава тигель извлекали из печи и остужали до комнатной температуры, после чего помещали в герметичный контейнер и выносили из бокса. Загрузку тигля с образцом соли в установку для исследования методом рамановской спектроскопии проводили на воздухе с последующей продувкой высокочистым аргоном в течение 10 мин. Исследование процесса взаимодействия расплава, содержащего трифторид церия, с воздухом методом рамановской спектроскопии позволяло проводить *in situ* идентификацию компонентов системы и контролировать процесс взаимодействия веществ. Наблюдаемые количественные изменения спектральных характеристик использовали для расчета кинетических параметров реакций взаимодействия фторидного расплава LiF-NaF-KF-CeF₃ с компонентами атмосферы воздуха. Для корректного сравнения интенсивностей колебательных полос в каждой серии экспериментов проводили их нормировку по уравнению (4.12):

$$I(\nu) \text{ норм} = I(\nu) / I_0, \quad (4.12)$$

где $I(\nu)$ – интенсивность при частоте ν ,

I_0 – максимальная интенсивность колебательной полосы в данной серии экспериментов.

В платиновый тигель помещали плавл LiF-NaF-KF , содержащий 15 мол.% CeF_3 , и нагревали в печи в перчаточном боксе в атмосфере аргона до 750°C . После гомогенизации расплава тигель извлекали из печи и остужали до комнатной температуры, после чего помещали в герметичный контейнер и выносили из бокса. Загрузку тигля с образцом соли в установку для исследования методом рамановской спектроскопии и сами исследования проводили на воздухе.

На спектрах КРС расплавленной смеси LiF-NaF-KF-CeF_3 , зарегистрированных в атмосфере воздуха, присутствуют полосы в области $233, 411$ и 460 см^{-1} (рисунок 4.5 (а)), при этом интенсивность последней возрастает как при увеличении температуры, так и времени выдержки расплава в изотермических условиях. В соответствии с данными по спектрам КРС фторидных расплавов, содержащих ионы редкоземельных элементов [104–106], высокочастотная компонента при 233 см^{-1} отнесена к симметричному валентному колебанию, низкочастотная при 411 см^{-1} – к деформационному колебанию группировки комплексного иона CeF_6^{3-} . Колебательных полос с частотами $376, 440$ и 451 см^{-1} , характерных для оксифторидных группировок $\text{Ce}_2\text{OF}_8^{4-}$ и $\text{Ce}_2\text{OF}_{10}^{6-}$ [107], не обнаружено. Интенсивная полоса с максимумом в области 460 см^{-1} отнесена к колебанию связи Ce-O в диоксиде церия (CeO_2): при длительной выдержке фторидного расплава LiF-NaF-KF-CeF_3 в контакте с атмосферой воздуха на поверхности расплава наблюдали образование тонких хлопьев бледно-желтого цвета, характерного для кристаллического CeO_2 . При охлаждении и последующем застывании расплава положение максимума интенсивности полосы сдвигается в область более высоких частот незначительно (рисунок 4.5 (б)) и при 20°C достигает 465 см^{-1} .

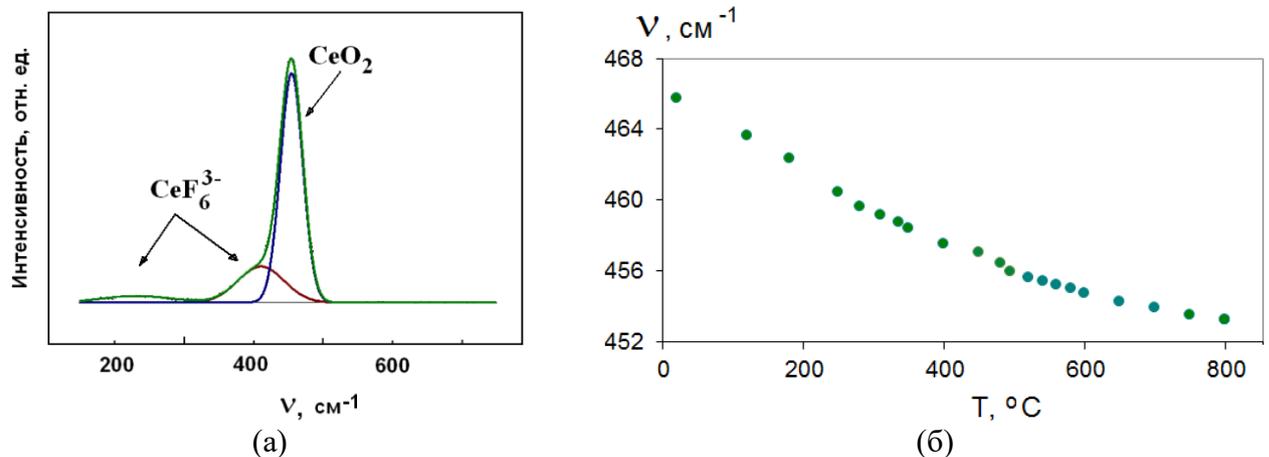


Рисунок 4.5 – Анализ контура колебательной полосы в КРС-спектре расплава LiF-NaF-KF-CeF_3 при 600°C и выдержке на воздухе в течение 4 мин (а) и температурная зависимость максимума интенсивности полосы F_{2g} диоксида церия при охлаждении (б)

Известно, что CeO_2 имеет кубическую кристаллическую решетку типа флюорита с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$. Согласно правилам отбора для кристаллов такой симметрии разрешены две колебательные моды:

$$\Gamma_{\text{кол}} = F_{2g} (\text{КР}) + F_{1u} (\text{ИК}). \quad (4.13)$$

Одна из них активна в спектре КРС, другая – в ИК-спектре [108].

Наблюдаемая в спектре КРС застывшего расплава полоса поглощения с максимумом при 465 см^{-1} (рисунок 4.6 (а)) отнесена к колебанию F_{2g} кристаллического диоксида церия CeO_2 , что согласуется с данными работ [109-112]. Колебательных полос фторида церия CeF_3 [113, 114] не обнаружено. Кристаллические фториды лития, натрия и калия имеют структуру, характеризующуюся пространственной группой симметрии O_h^1 , и, согласно правилам отбора [108], не имеют активных колебаний на спектрах КРС.

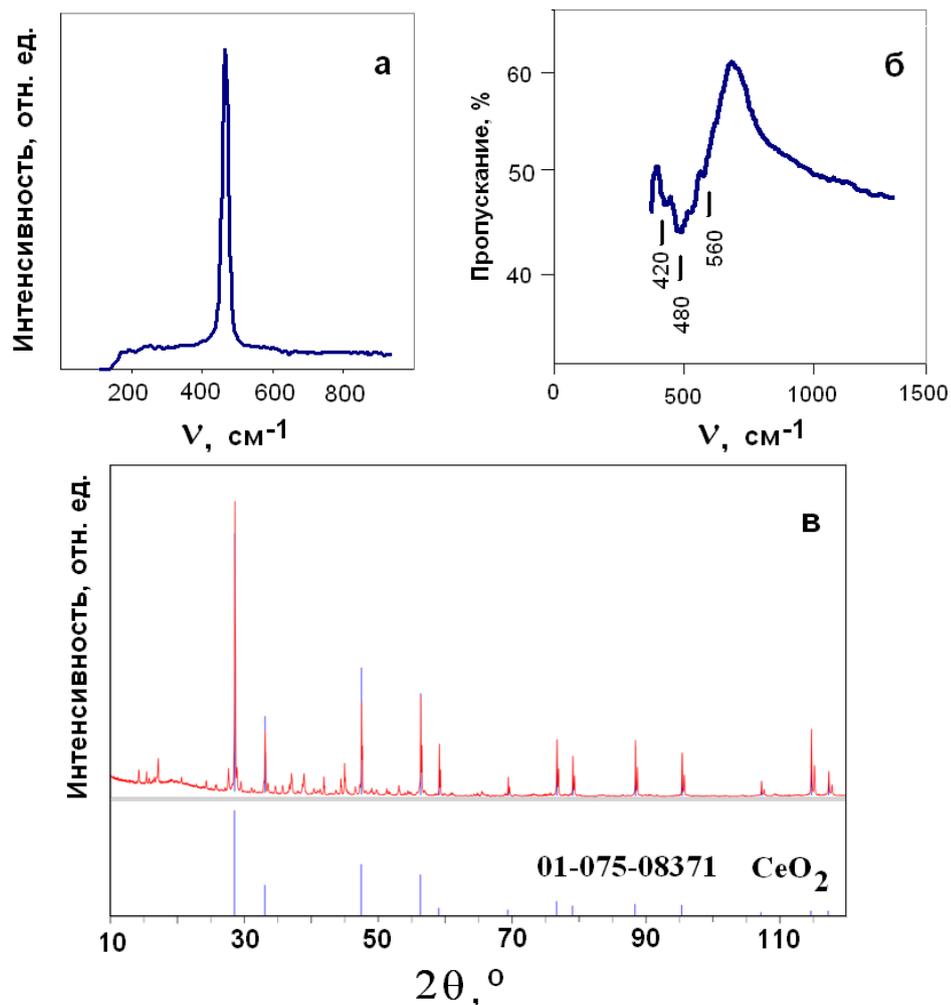
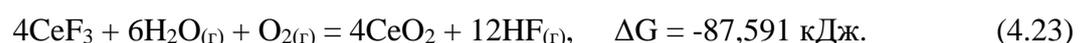
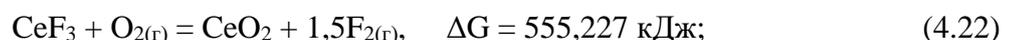
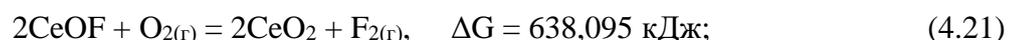
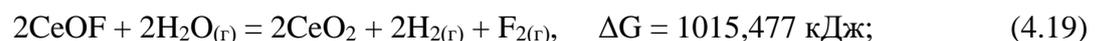
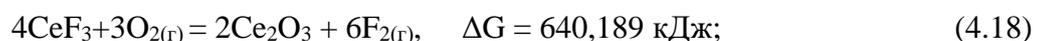
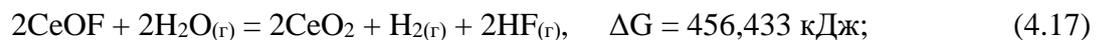
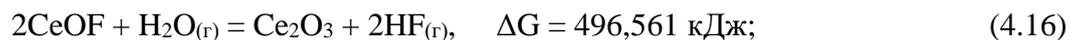
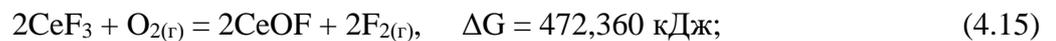
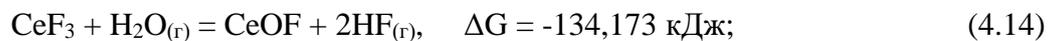


Рисунок 4.6 – Анализ застывшего расплава $\text{LiF-NaF-KF} + 15,0 \text{ мол.}\% \text{ CeF}_3$ после выдержки в течение 1 ч при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в контакте с атмосферой воздуха, $20 \text{ }^\circ\text{C}$:
 (а) спектр КР; (б) ИК-спектр, (с) РФА застывшего расплава

Образование фазы CeO_2 при контакте фторидных расплавов LiF-NaF-KF-CeF_3 с атмосферой воздуха подтверждают дополнительно проведенные анализы, выполненные методами ИК-спектроскопии и РФА. Для регистрации ИК-спектров мелкодисперсные образцы, полученные перетиранием всего объема плава, наносили тонким слоем между двумя плоскопараллельными оптически прозрачными окошками, изготовленными из монокристаллического KBr . На ИК-спектре застывшего плава присутствует полоса при 560 см^{-1} (рисунок 4.6 (б)) колебательной моды F_{1u} кристаллического диоксида церия [111, 115]. Полосы с частотами 420 и 480 см^{-1} (рисунок 4.6 (б)) относятся к фазам NaF и LiF [116], соответственно, полоса поглощения фторида калия находится при более низких частотах, выходящих за рабочий диапазон прибора. Для проведения РФА использовали верхнюю часть плава, полученного после продолжительной (2 ч) выдержки на воздухе расплава $0,85(\text{LiF-NaF-KF})_{\text{эвт}}-0,15\text{CeF}_3$. РФА образца проводили в специальных герметичных кюветах в инертной атмосфере (Ar). На рентгенограмме (рисунок 4.6 (в)) присутствуют рефлексы фазы кристаллического CeO_2 кубической структуры.

Ниже приведены возможные химические реакции взаимодействия трифторида церия с парами воды и кислородом, для которых с использованием пакета программ HSC Chemistry 9 [26] проведен расчет изменения энергии Гиббса при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$.



Анализ полученных результатов показывает, что в системе возможно протекание реакций (4.14), (4.20) и (4.23) ($\Delta G < 0$). Отметим, что образование оксифторида церия CeOF возможно при взаимодействии CeF_3 с парами воды (реакция (4.14)), но не с кислородом (реакция (4.15), $\Delta G > 0$). Образование конечного продукта (CeO_2) через промежуточный продукт (CeOF) в соответствии с реакциями (4.17), (4.19) и (4.21) также маловероятно ($\Delta G > 0$). Оксид церия Ce_2O_3 в присутствии газообразного кислорода переходит в диоксид CeO_2 по реакции (4.20), однако образование Ce_2O_3 из фторида или оксифторида церия термодинамически затруднено (реакции (4.16), (4.18), $\Delta G > 0$).

На рисунке 4.7 приведены результаты расчетов равновесных количеств реагирующих веществ в зависимости от температуры процесса. Видно, что с повышением температуры количество продукта реакции (4.23), CeO_2 , возрастает, при этом CeOF в качестве продукта реакции отсутствует, что коррелирует с результатами прямых высокотемпературных спектральных исследований и фазовым анализом застывших плавов при исследовании взаимодействия расплавов LiF-NaF-KF-CeF_3 с парами воды и кислородом атмосферы воздуха. Таким образом, образование диоксида церия при взаимодействии фторидного расплава с компонентами атмосферы воздуха может быть описано реакцией (4.23).

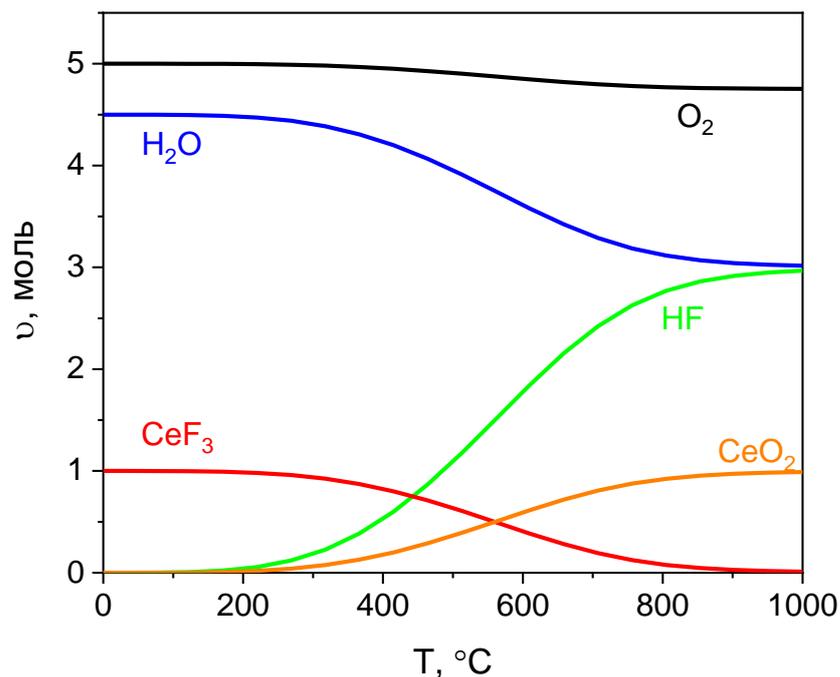


Рисунок 4.7 – Равновесные количества реагирующих компонентов и продуктов реакции (4.23) для различных температур по результатам расчетов с использованием пакета программ HSC Chemistry 9

При определении кинетических параметров реакции (4.23) учитывали следующие факторы:

1) интенсивность характеристической колебательной полосы CeO_2 прямо пропорциональна его концентрации [117];

2) согласно уравнению реакции (4.23) из четырех молей CeF_3 образуется 4 моль CeO_2 ;

3) стабилизация во времени спектральной картины отвечает завершению процесса образования CeO_2 при взаимодействии фторидного расплава с парами воды и кислородом воздуха.

На рисунке 4.8 (а) в качестве примера приведена часть спектров КР, зарегистрированных при выдержке расплава состава $0,96(\text{LiF-NaF-KF})_{\text{эвт}}-0,04\text{CeF}_3$ в контакте с атмосферой воздуха. По мере увеличения времени выдержки отмечены постепенное возрастание и последующая стабилизация нормированной интенсивности полосы в области 460 см^{-1} , свидетельствующей о завершении процесса образования фазы CeO_2 . На рисунке 4.8 (б) представлен полученный набор данных об изменении нормированной интенсивности этой колебательной полосы, а на рисунке 4.8 (с) – соответствующие значения концентрации продукта реакции (4.23) – диоксида церия. Видно, что в течение первых 45 мин концентрация CeO_2 линейно возрастает, затем практически не изменяется. Это указывает на достижение системой равновесного состояния, отвечающего завершению процесса взаимодействия фторидного расплава с парами воды и кислородом воздуха, и образование гетерофазной оксидно-фторидной системы $\text{LiF-NaF-KF}_{(\text{ж})}-\text{CeO}_{2(\text{тв})}$.

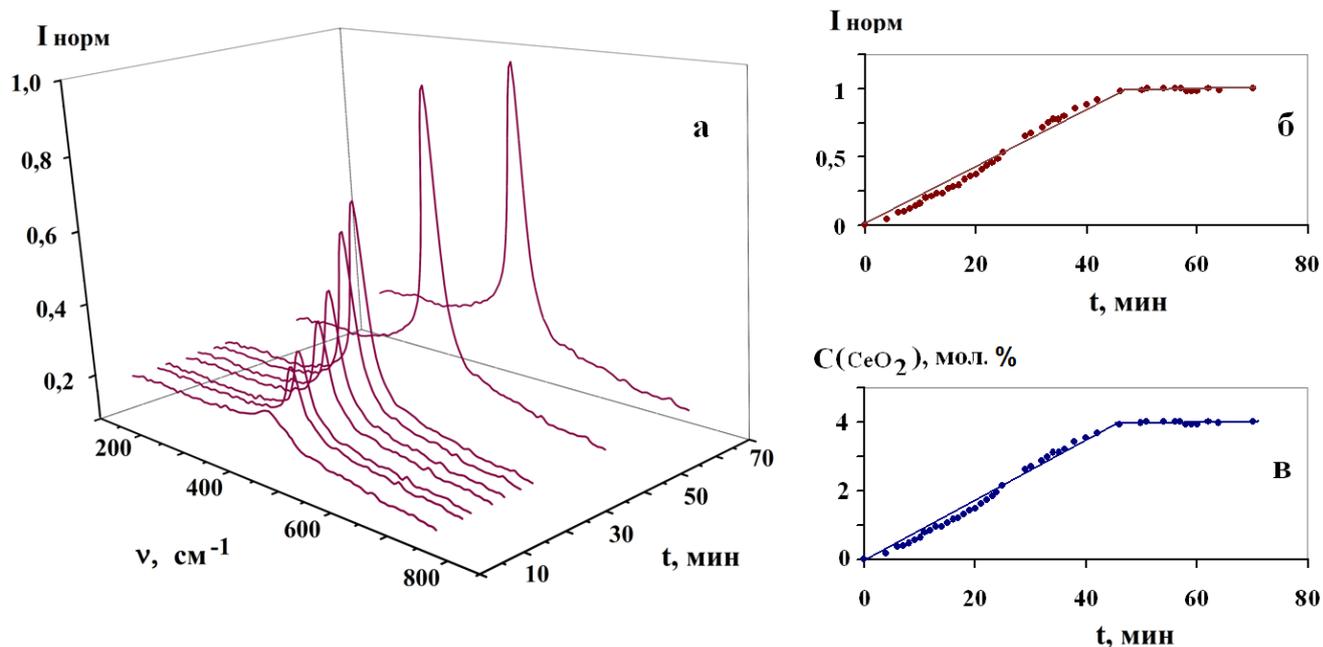
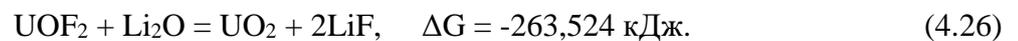
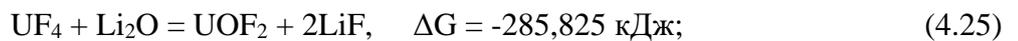
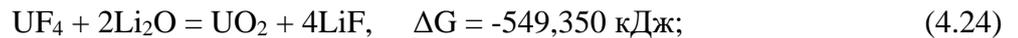


Рисунок 4.8 – КР-спектры системы $0,96(\text{LiF-NaF-KF})_{\text{эвт}}-0,04\text{CeF}_3$ для различных времен выдержки на воздухе, 510 °C (а); изменение нормированной интенсивности колебательной полосы при 460 см^{-1} (б); изменение концентрации CeO_2 во времени (в)

Линейный ход концентрационной зависимости от времени (рисунок 4.8 (с)) определяет нулевой порядок реакции (4.23) по оксиду церия; при $T=510\text{ °C}$ изменение концентрации CeO_2 во времени описывается уравнением $C=0,085 \cdot t$; константа скорости реакции составляет $0,085\text{ мол. \%/мин}$.

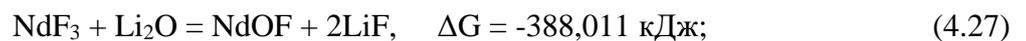
4.3 Взаимодействие с оксидом лития

Взаимодействие фторидного расплава с оксидом лития может быть положено в основу перспективного метода переработки топливной соли ЖСР для извлечения из нее делящихся материалов и продуктов деления. Образование осадка диоксида урана в расплаве LiF-NaF-KF-UF₄ при добавлении оксида лития фиксировали авторы из разных стран [100, 101], кроме того, этот факт подтверждается проведенным термодинамическим моделированием. Ниже представлены возможные реакции и изменения энергии Гиббса для них при температуре 750 °С:



Отрицательные значения изменения энергии Гиббса для всех трех реакций подтверждают тот факт, что конечным продуктом взаимодействия расплава, содержащего UF₄, с оксидом лития является диоксид урана или по прямой реакции, или через образование промежуточного продукта оксифторида урана по реакции (4.25).

В патенте [100] в качестве одного из продуктов реакции расплава LiF-NaF-KF-UF₄-NdF₃ с оксидом лития указан Nd₂O₃, образование которого не наблюдали при гидролизе исходного трифторида на воздухе [95]. Термодинамическое моделирование при 750 °С также показывает, что наиболее вероятным продуктом взаимодействия будет оксифторид:



Отрицательное значение измерения энергии Гиббса для последней реакции противоречит полученным результатам в литературе [100]: в избытке фторида лития оксид РЗМ переходит в фазу оксифторида.

4.3.1 LiF-NaF-KF-NdF₃

Для определения фазового состава продуктов взаимодействия расплава LiF-NaF-KF-NdF₃ с оксидом лития его в виде мелкодисперсного порошка добавляли небольшими навесками в

исходный гомогенный расплав, для чего соль LiF-NaF-KF, содержащую 3 мол.% (13,1 мас.%) NdF_3 , общей массой 38,71 г помещали в стеклоуглеродный тигель в печь сопротивления в перчаточном боксе и плавил при температуре 750 °С в течение 5 ч для получения гомогенного расплава. После введения каждой навески оксида лития расплав перемешивали стеклоуглеродным стержнем. Сразу после контакта твердого Li_2O с расплавом визуально наблюдали изменение цвета внесенной навески с белого на голубой, что свидетельствовало о протекании на поверхности гетерофазной обменной реакции (4.28) или (4.29). После каждой добавки оксида лития расплав выдерживали в течение 4 ч, после чего отбирали пробу из верхней части расплава для анализа методом ИСП-МС на содержание неодима в жидкой фазе. Для первой навески пробы отбирали три раза: сразу после сброса, через 2 и через 4 ч. Содержание неодима в пробе оставалось неизменным в пределах погрешности измерений, что свидетельствует о высокой скорости протекания обменных реакций (4.28)-(4.30).

В таблице 4.2 приведены массы навесок оксида лития в граммах и в процентах от теоретического количества, необходимого для полного осаждения по реакциям (4.28) и (4.29).

Таблица 4.2 – Навески оксида лития в эксперименте по изучению его взаимодействия с расплавом LiF-NaF-KF

Масса навески Li_2O , г	Суммарная масса добавленного Li_2O , г	Количество от расчетного значения для реакций с конечным продуктом, %	
		NdOF	Nd_2O_3
0,300	0,300	40	27
0,340	0,640	85	57
0,265	0,905	120	80
0,407	1,312	174	116
0,326	1,638	218	145

Рентгенограммы проб расплавов до и после сброса навесок оксида лития представлены на рисунке 4.9. Из полученных данных видно, что введение оксида лития в расплав приводит к уменьшению интенсивности рефлексов, соответствующих фазе $\text{K}_5\text{Li}_2\text{NdF}_{10}$, вплоть до их исчезновения.

При этом после сброса третьей навески, когда добавлен 20 % избыток оксида лития по реакции (4.28), на рентгенограмме присутствуют пики фазы $\text{K}_5\text{Li}_2\text{NdF}_{10}$, что свидетельствует о неполном осаждении неодима из расплава. После сброса пятой навески идентифицируются только фазы фторидов лития, натрия и калия.

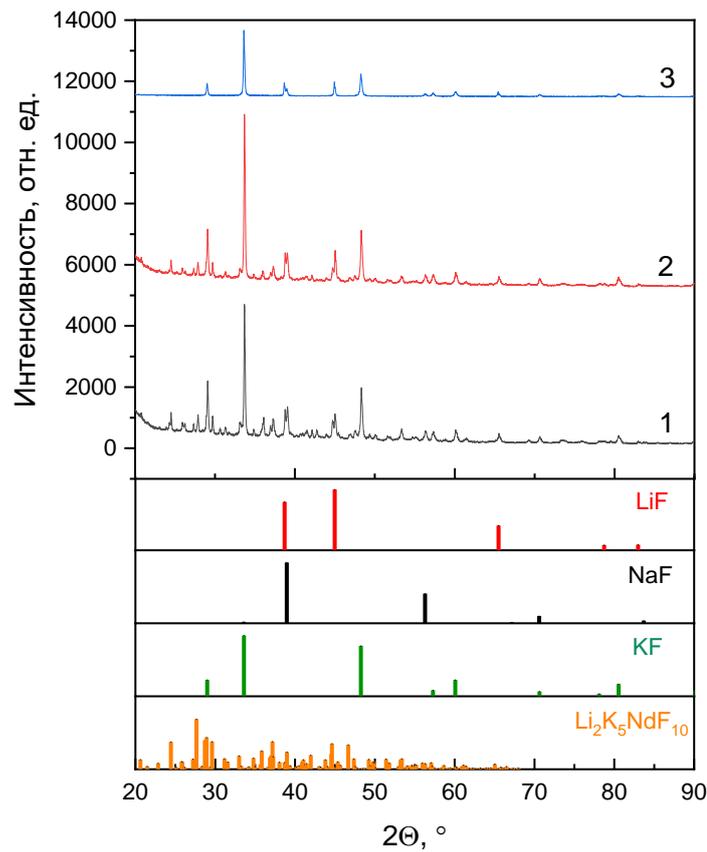
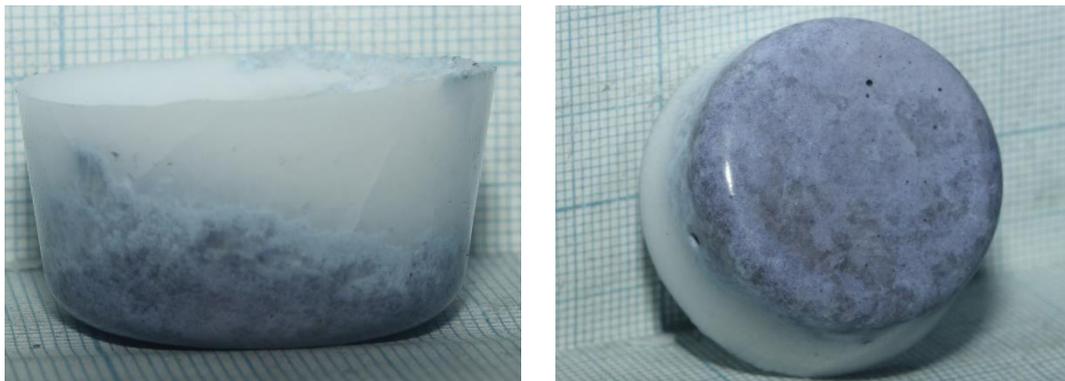


Рисунок 4.9 – Рентгенограммы до (1), после сброса третьей (2) и пятой (3) навесок Li_2O

На рисунке 4.10 приведены фотографии замороженного плава, на которых видно, что в верхней части соль имеет белый цвет, характерный для чистой соли LiF-NaF-KF (расплав с трифторидом неодима имеет насыщенный сиреневый цвет), а на дне сконцентрирован осадок голубого цвета.



(а)

(б)

Рисунок 4.10 – Фотографии плава $\text{LiF-NaF-KF-NdF}_3\text{-Li}_2\text{O}$: вид сбоку (а) и донной части (б)

Пробу осадка отбирали из расплава никелевым пробоотборником и анализировали методом РФА, результаты представлены на рисунке 4.11. На дифрактограмме присутствуют пики, относящиеся к кубическим фазам фторидов лития, натрия и калия – расплаву, захваченному в процессе отбора пробы, и фазе гексагонального оксифторида неодима.

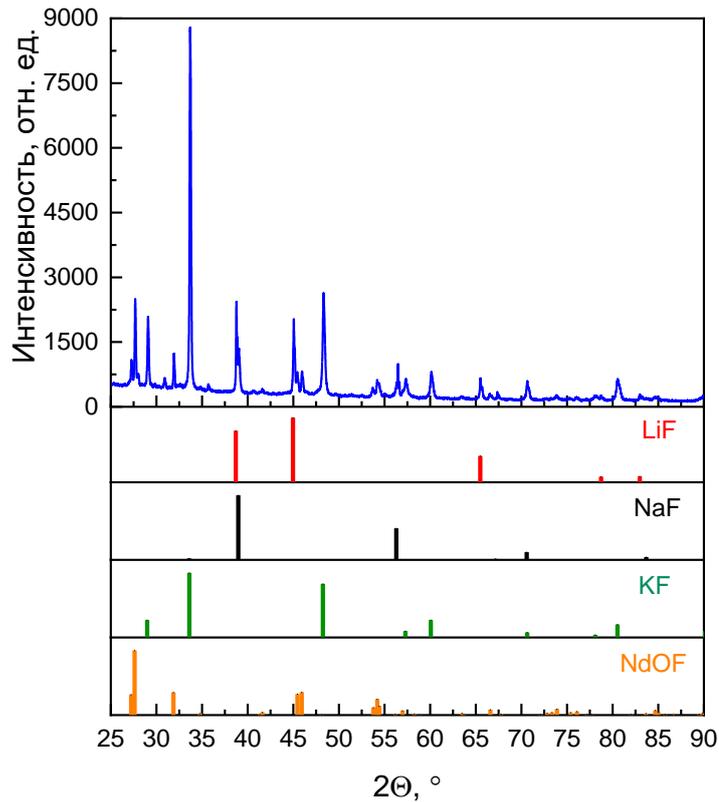


Рисунок 4.11 – Рентгенограмма осадка в системе LiF-NaF-KF-NdF₃-Li₂O

На рисунке 4.12 приведено изменение концентрации трифторида неодима в расплаве от массы добавленного оксида лития, а также расчетное изменение концентраций по реакциям (4.28) и (4.29).

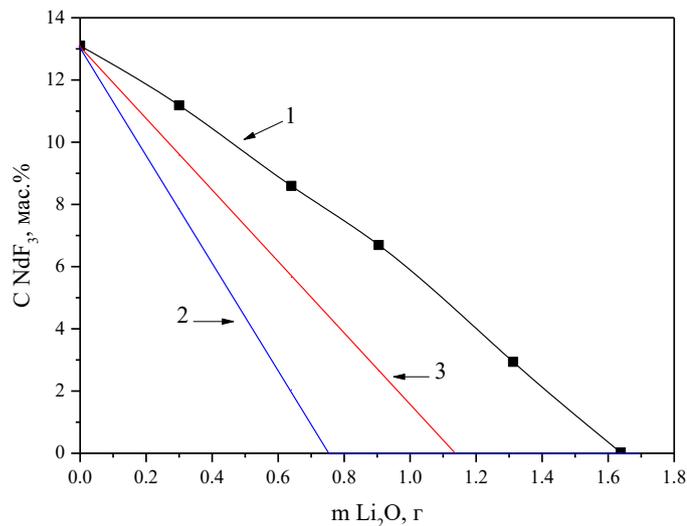


Рисунок 4.12 – Изменение концентрации NdF₃ в расплаве экспериментальное (1) и расчетные значения для продукта реакции NdOF (2) и Nd₂O₃ (3)

Содержание неодима в расплаве снижается в меньшей степени, чем расчетное для сброшенных навесок оксида лития, что связано с тем, что частицы оксида лития покрываются с поверхности твердыми продуктами реакции. В результате оксид лития остается под плотной

коркой оксифторида неодима, и реакция останавливается. Остаточное содержание неодима в расплаве в пересчете на фторид составило 0,025 мас.%, что хорошо согласуется с остаточной концентрацией неодима, описанной в примере № 2 патента [100] – 0,04 мас.%.

При этом важно отметить, что конечным продуктом взаимодействия расплава, содержащего трифторид неодима, с анионами кислорода, вводимыми в расплав в виде оксида лития, является именно оксифторид неодима, что хорошо согласуется с термодинамическими расчетами. Кроме того, низкое остаточное содержание неодима в расплаве позволяет утверждать о возможности использования данного метода для очистки расплава от фторида неодима, например, при переработке топливной соли ЖСР.

4.3.2 LiF-NaF-KF-CeF₃

Для изучения процесса взаимодействия с оксидом лития использовали расплав состава LiF-NaF-KF с добавкой 5 мол.% (20,1 мас.%) CeF₃ в количестве 25,03 г. Методически эксперимент проводили аналогично описанному в пункте 4.3.1. В таблице 4.3 приведены массы навесок оксида лития и доля добавки относительно расчетной, необходимой для полного осаждения трифторида церия из расплава для реакций с конечным продуктом CeOF и Ce₂O₃.

Таблица 4.3 – Массы навесок Li₂O, добавленных в расплав LiF-NaF-KF-CeF₃

Масса навески, г	Суммарная масса добавленного Li ₂ O, г	Количество от расчетного значения для реакций с конечным продуктом, %	
		CeOF	Ce ₂ O ₃
0,298	0,298	39	26
0,618	0,916	120	80
0,146	1,062	139	93
0,178	1,24	163	109

На рисунке 4.13 представлена фотография расплава LiF-NaF-KF-CeF₃ с осадком после первой добавки оксида лития. Осадок имел темный бурый цвет.



Рисунок 4.13 – Фотография расплава LiF-NaF-KF-CeF₃ после добавки Li₂O

Рентгенограмма осадка приведена на рисунке 4.14, аналогично системе с фторидом неодима, церий осаждается в виде оксифторида. Также состав осадка подтверждали методом спектроскопии КРС на микроскопе-спектрометре. Полученный спектр приведен на рисунке 4.15, на котором присутствуют три полосы при 217, 388 и 448 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям в соединении CeOF [107].

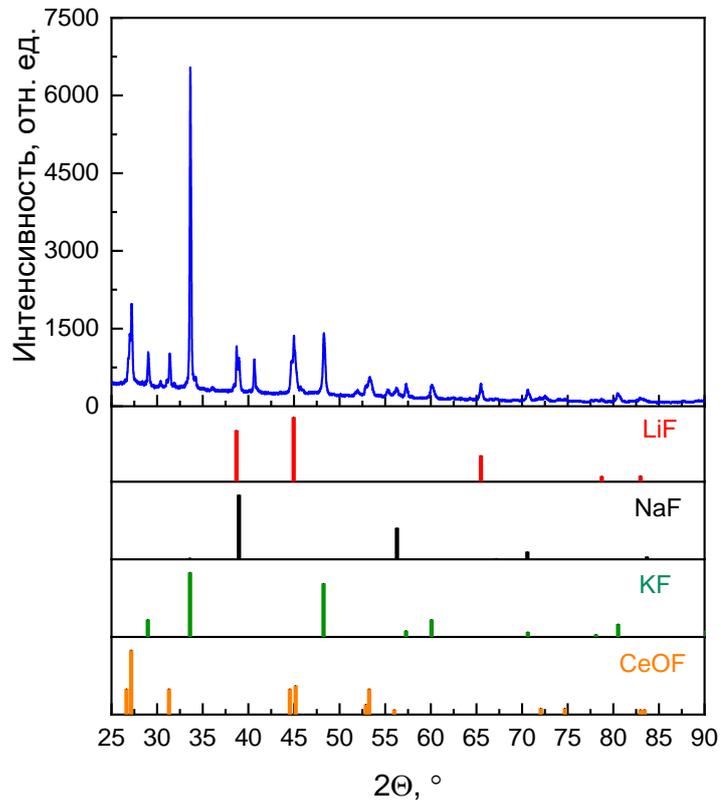


Рисунок 4.14 – Рентгенограмма осадка системы $\text{LiF-NaF-KF-CeF}_3\text{-Li}_2\text{O}$

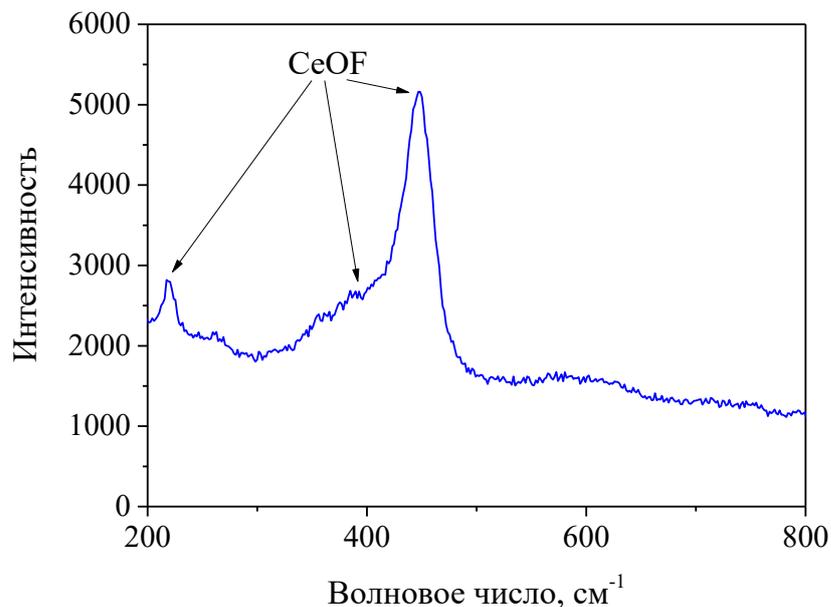


Рисунок 4.15 – Спектр КРС осадка в системе $\text{LiF-NaF-KF-CeF}_3\text{-Li}_2\text{O}$

На рисунке 4.16 приведено изменение концентрации трифторида церия в расплаве от массы добавленного оксида лития, а также расчетное изменение концентраций по реакциям с конечными продуктами в виде CeOF и Ce_2O_3 .

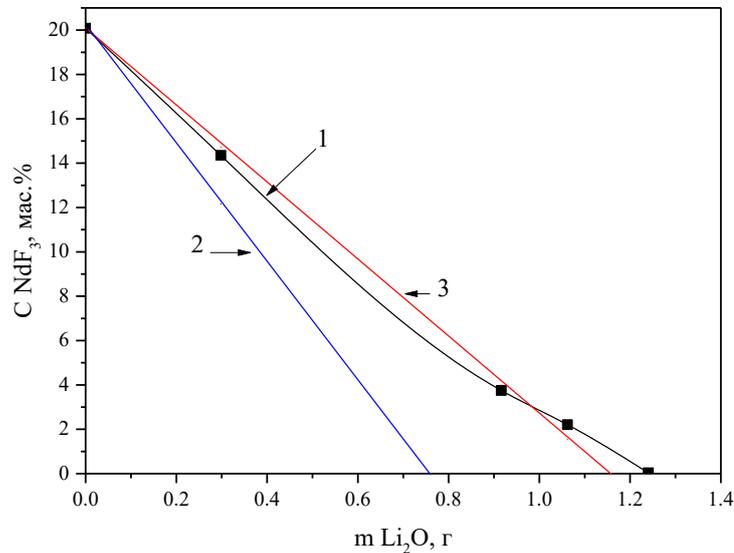


Рисунок 4.16 – Изменение концентрации CeF_3 в расплаве экспериментальное (1) и расчетные значения для продукта реакции CeOF (2) и Ce_2O_3 (3)

Аналогично с системой LiF-NaF-KF-NdF_3 осаждение оксихлорида церия происходит при более высоких концентрациях оксида лития, чем расчетные значения, что связано с образованием плотного слоя оксифторида на поверхности оксида лития. На рисунке 4.17 представлена фотография осадка, полученная методом сканирующей электронной микроскопии, на которой видно, что белые кристаллы, идентифицированные как оксифторид церия, образуют сложную неоднородную структуру. Черные области соответствуют расплаву LiF-NaF-KF , захваченному при отборе пробы.

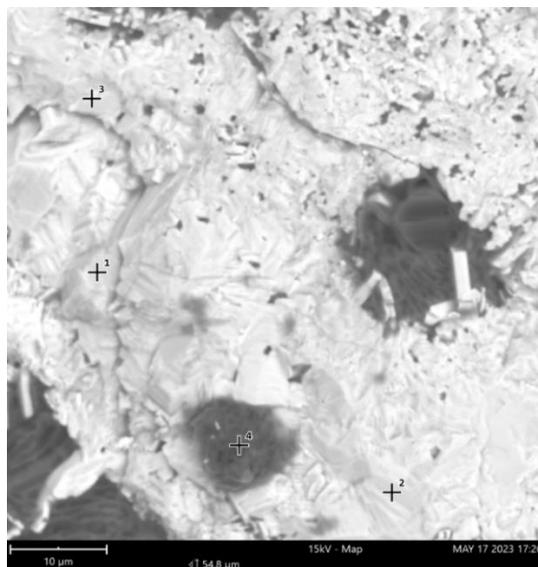


Рисунок 4.17 – Микрофотография осадка в системе $\text{LiF-NaF-KF-CeF}_3\text{-Li}_2\text{O}$

Таким образом показано, что оксид лития взаимодействует с расплавом LiF-NaF-KF-CeF₃ с образованием осадка CeOF, который плотной коркой покрывает оксид лития, останавливая реакцию. Окисления церия до CeO₂, как в случае взаимодействия расплава с воздухом, не происходит: церий остается в степени окисления +3. Содержание церия в жидкой фазе в пересчете на трифторид после полного осаждения составило 0,038 мас. %.

4.3.3 LiF-NaF-KF-UF₄

Для исследования взаимодействия тетрафторида урана с оксидом лития в расплаве LiF-NaF-KF был приготовлен расплав, содержащий 3 мол.% (19 мас.%) UF₄. После нагрева до 700 °С и гомогенизации расплава в него сбрасывали навески оксида лития в виде мелкодисперсного порошка. В таблице 4.4 приведены массы навесок и отношение суммарной массы добавленного Li₂O к расчетному количеству в соответствии с уравнением реакции (4.25).

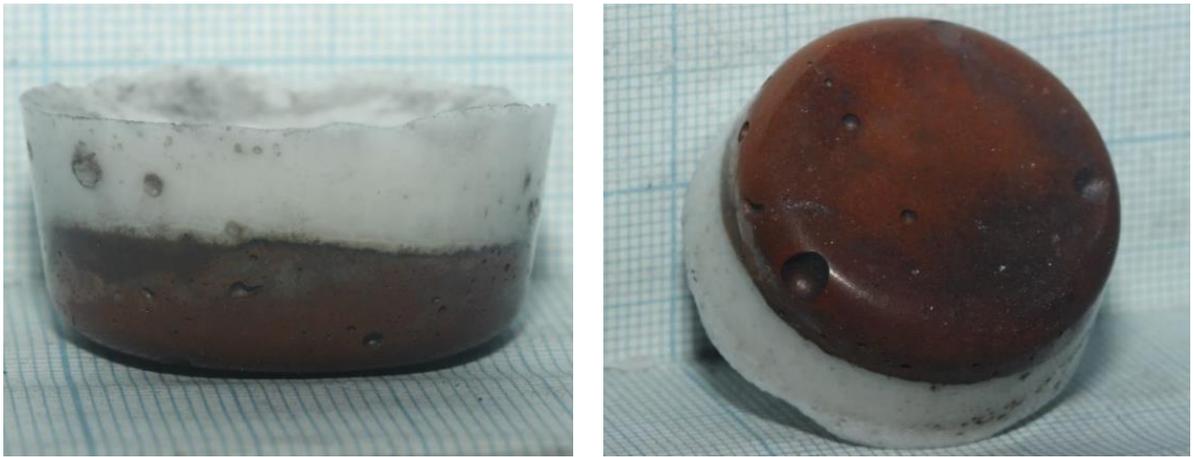
Таблица 4.4 – Массы навесок оксида лития, добавленных в расплав LiF-NaF-KF-UF₄

Масса навески, г	Суммарная масса добавленного Li ₂ O, г	Количество от расчетного значения, %
0,169	0,169	15
0,299	0,468	42
0,360	0,828	74
0,268	1,096	98
0,212	1,308	117

Несмотря на более высокую плотность UO₂ по сравнению с оксифторидами РЗМ, осадок не отстаивался в расплаве, что, вероятнее всего, связано с размером частиц образующихся осадков. Оксифториды РЗМ образовывали твердые крупнокристаллические осадки, в то время как диоксид урана представлял собой взвесь мелкодисперсных частиц. В связи с этим отсутствовала возможность отбора проб расплава без захвата осадка, поэтому в данном эксперименте отбор проб не проводился.

На рисунке 4.18 приведены фотографии застывшего плава. В процессе охлаждения происходило разделение твердых частиц диоксида урана, имеющих характерный коричневый цвет, от осветленной части солевого плава.

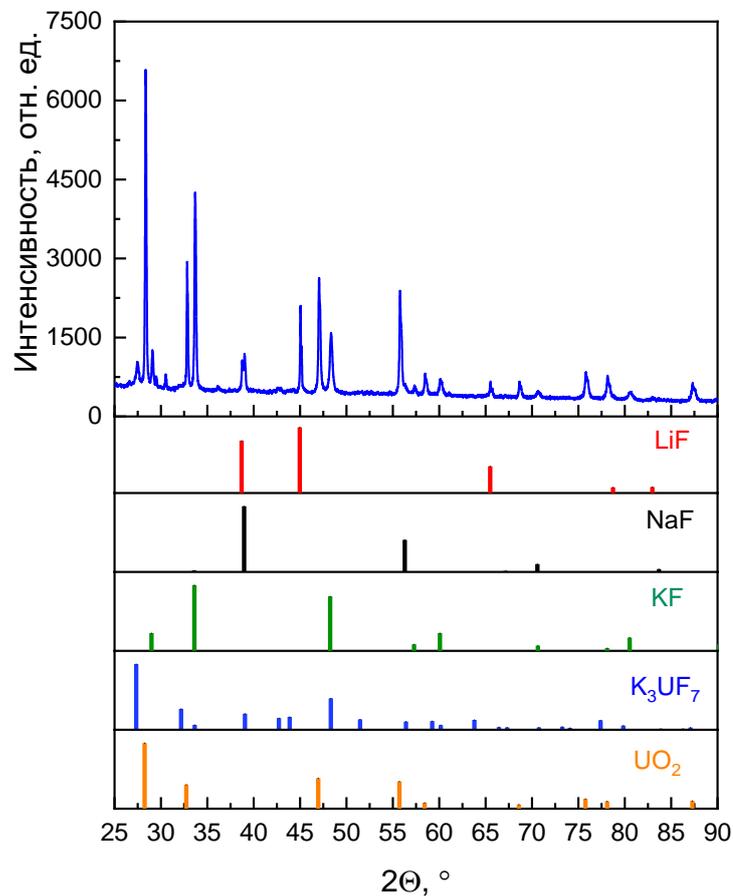
На рисунке 4.19 приведена рентгенограмма образца донной части застывшего плава, подтверждающая тот факт, что конечный продукт взаимодействия оксида лития с тетрафторидом урана в расплаве LiF-NaF-KF представляет собой диоксид урана.



(а)

(б)

Рисунок 4.18 – Фотографии застывших плавов: вид сбоку (а) и со стороны дна тигля (б)

Рисунок 4.19 – Рентгенограмма осадка в системе LiF-NaF-KF-UF₄-Li₂O

Из осветленной верхней части застывшего слитка отобрали пробу для количественного анализа методом ИСП-МС на содержание урана. В пересчете на тетрафторид концентрация составила 0,010 мас.%. Таким образом, можно сделать вывод о том, что тетрафторид урана можно количественно осадить в виде UO_2 из расплава LiF-NaF-KF. Для определения возможности разделения урана и РЗМ на стадии осаждения, при рассмотрении оксидного

осаждения в качестве варианта переработки топливной соли, а также для определения последовательности образования нерастворимых соединений с точки зрения возможного окисления топливной соли в процессе работы реактора были проведены исследования совместного осаждения оксидом лития урана и РЗМ.

4.3.4 LiF-NaF-KF-NdF₃-UF₄

Расплав LiF-NaF-KF, содержащий 7 мас.% UF₄ и 4,5 мас.% NdF₃, помещали в стеклоуглеродный тигель и нагревали до 750 °С, выдерживали в течение 4 ч для полной гомогенизации расплава, после чего вводили оксид лития в виде мелкодисперсного порошка. После каждой добавки расплав перемешивали и выдерживали в течение 8 ч. После первой добавки Li₂O отбирали три пробы: сразу после внесения добавки, через 4 и 8 ч. Анализ проб методом ИСП-МС показал, что в течение этого времени не происходит какого-либо перераспределения концентраций урана и неодима, что позволяет утверждать, что гетерогенная реакция (4.30) в расплаве, не смотря на отрицательное значение изменения энергии Гиббса ($\Delta G = -226,673$ кДж при 750 °С) не протекает или ее скорость бесконечно мала:



На рисунке 4.20 представлена зависимость концентрации в пересчете на тетрафторид урана и трифторид неодима от массы добавки оксида лития, выраженного в процентном соотношении при условии протекания реакций (4.25) и (4.28).

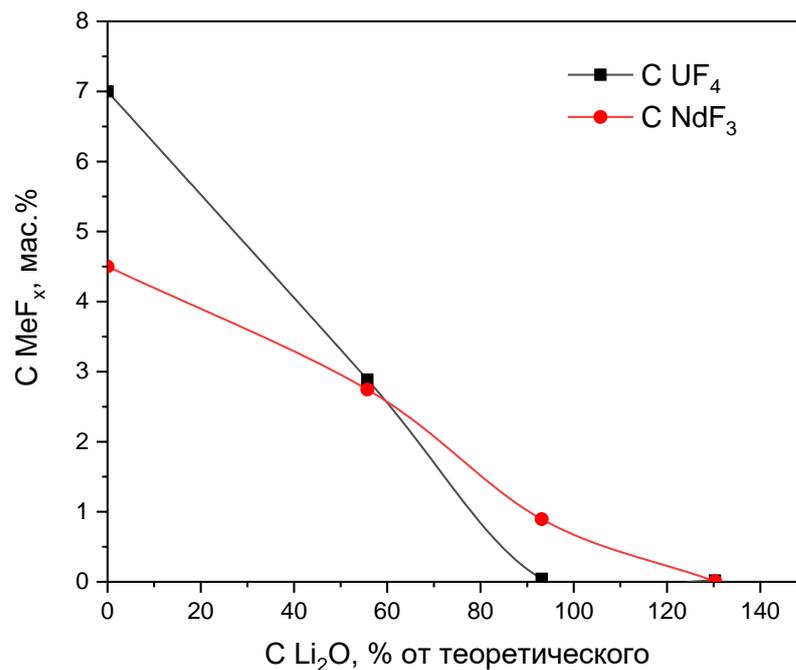
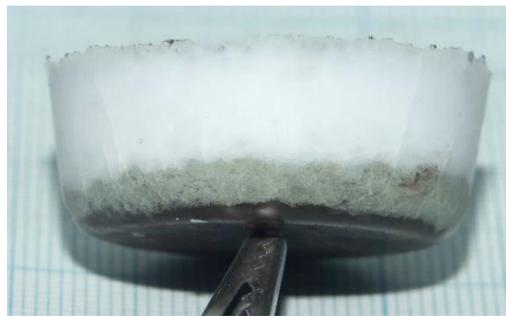


Рисунок 4.20 – Изменение концентрации неодима и урана от добавки в расплав Li₂O

Как видно из рисунка 4.20 твердый оксид лития, введенный в расплав, реагирует одновременно и с неодимом, и с ураном, что, вероятнее всего, связано с локальностью протекания реакции. Обменная реакция протекает быстрее, чем диффузия может обеспечить подвод ионов с ураном к зоне реакции. Таким образом, селективное выделение определенных компонентов из расплава невозможно. В случае попадания в расплав оксида лития как продукта гидролиза соли (например, в случае разгерметизации топливного контура) сложно спрогнозировать состав образующегося твердого осадка. Несмотря на это, обнаруживается тенденция к определенной последовательности: скорость снижения концентрации урана в расплаве выше, чем неодима, а после добавки 93 % от расчетного количества оксида лития содержание урана в расплаве снизилось с 6,910 до 0,044 мас.%, или на 99,36 % от начальной, а неодима – с 4,559 до 0,895 мас.%, или на 80,37 % от начальной. На рисунке 4.21 представлены фотографии застывшего плава после осаждения.



(a)



(б)

Рисунок 4.21 – Фотографии застывшего плава $\text{LiF-NaF-KF-NdF}_3\text{-UF}_4\text{-Li}_2\text{O}$ (а) и его поперечного слома (б)

Несмотря на визуальные отличия осадка: частично он имел светло-зеленый цвет, частично черный – продукты взаимодействия, определенные методом РФА застывшего плава (рисунок 4.22), соответствуют продуктам при осаждении исходных фторидов: UO_2 и NdOF . Вне зависимости от цвета фазовый состав осадка представляет собой смесь UO_2 и NdOF с разным соотношением к захватываемому электролиту LiF-NaF-KF .

Таким образом, была показана возможность совместного количественного извлечения урана и РЗМ из расплава. Остаточное содержание урана в расплаве в пересчете на UF_4 составило 0,019 мас.%, а NdF_3 – 0,007 мас.%.

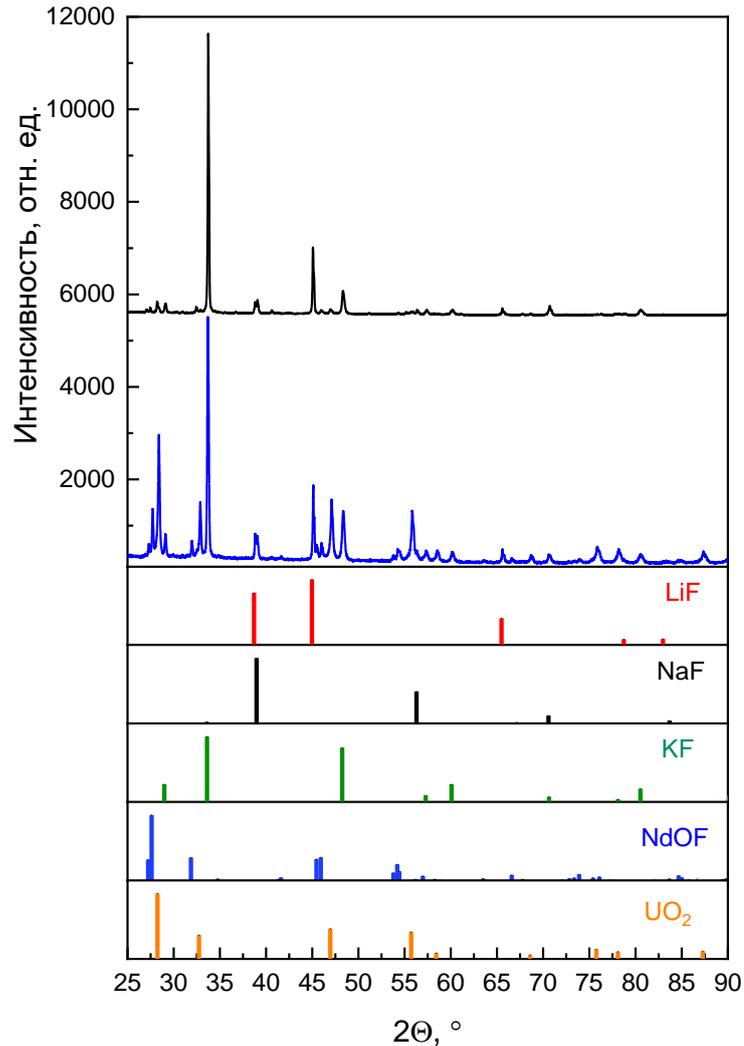


Рисунок 4.22 – Дифрактограммы осадка в системе LiF-NaF-KF-NdF₃-UF₄-Li₂O

4.3.5 LiF-NaF-KF-CeF₃-NdF₃-UF₄

Для определения возможности отдельного осаждения диоксида урана и оксифторидов РЗМ в качестве добавки оксида лития вводили эвтектический расплав LiF-Li₂O, представляющий собой эквимольную смесь с температурой ликвидуса 800 °С [118], получение которой проводили прямым сплавлением навесок фторида и оксида лития в молибденовом тигле при температуре 925 °С.

На рисунке 4.23 приведены зависимости концентрации фторидов в расплаве от массы добавки реагента (LiF-Li₂O). Из полученных зависимостей можно сделать вывод о том, что, используя в качестве реагента эквимольный расплав, можно избирательно осадить тетрафторид урана в виде диоксида. Фториды РЗМ начинают вступать в реакцию с оксидом лития только после того, как концентрация урана в расплаве снизится более, чем на 50 %.

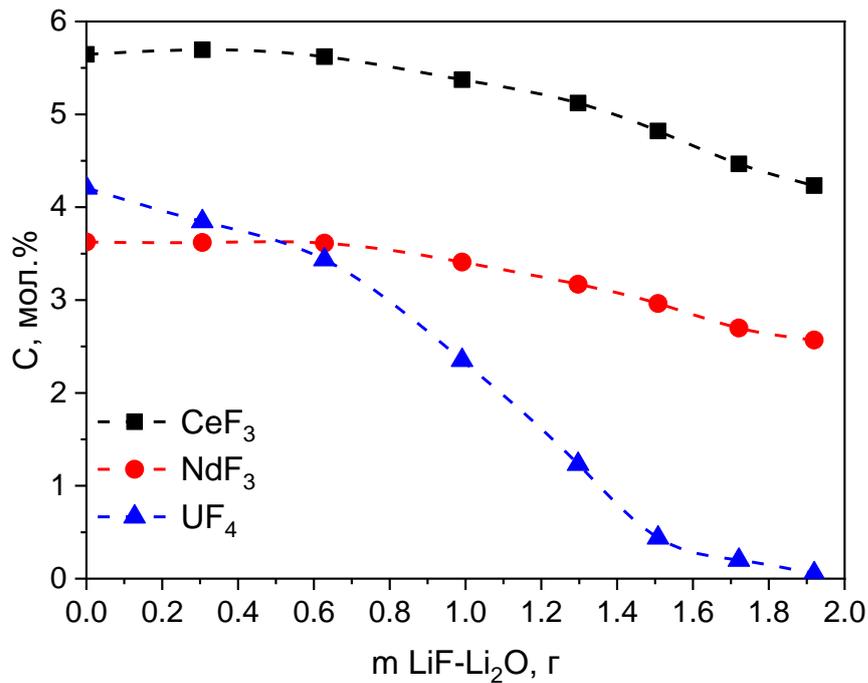


Рисунок 4.23 – Изменение концентраций неодима, церия и урана от добавки в расплав эквимольного плава LiF-Li₂O

Возможность отдельного осаждения урана и РЗМ можно охарактеризовать коэффициентом разделения, который вычисляется в соответствии с уравнением (4.32):

$$\theta = \frac{C_{\text{LnF}_3}^0 \cdot C_{\text{UF}_4}}{C_{\text{UF}_4}^0 \cdot C_{\text{LnF}_3}}, \quad (4.32)$$

где θ – коэффициент разделения;

$C_{\text{LnF}_3}^0$ – начальная концентрация фторида РЗМ в расплаве;

$C_{\text{UF}_4}^0$ – начальная концентрация фторида урана в расплаве;

C_{LnF_3} – конечная концентрация фторида РЗМ в расплаве;

C_{UF_4} – конечная концентрация фторида урана в расплаве.

В таблице 4.5 представлены результаты расчета коэффициентов разделения U/Ce и U/Nd в зависимости от степени извлечения урана, рассчитанного как отношение разницы начальной и конечной концентрации UF₄ к его начальной концентрации. Видно, что с ростом степени извлечения урана увеличиваются коэффициенты разделения урана от церия и неодима.

Таблица 4.5 – Расчетные коэффициенты разделения U/PЗМ от степени извлечения урана

Степень извлечения урана, %	Коэффициент разделения	
	U/Ce	U/Nd
71	3,10	2,99
90	8,18	7,83
95	16,60	15,63
99	56,93	53,83

Таким образом, в отличие от осаждения чистым оксидом лития при использовании эвтектического плава LiF-Li₂O происходит селективное осаждение урана из расплава в виде диоксида, причем с ростом степени извлечения урана увеличиваются коэффициенты разделения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Впервые построены квазибинарные диаграммы состояния для расплавов LiF-NaF-KF с NdF_3 , CeF_3 , LaF_3 и UF_4 в диапазоне концентраций добавок от 0 до 30 мол.%. Установлено наличие эвтектики при содержании LnF_3 2,5–3,0 мол.% и температуре плавления на 5 °C ниже температуры плавления эвтектической смеси LiF-NaF-KF. Установлено, что при низких концентрациях LnF_3 в расплаве LiF-NaF-KF основной твердой фазой при кристаллизации расплава является орторомбическая фаза $\text{Li}_2\text{K}_5\text{LnF}_{10}$. Показано, что введение тетрафторида урана в расплав LiF-NaF-KF значительно повышает температуру ликвидуса (до 620 °C при 12 мол.%) и незначительно снижает температуру солидуса системы (до 440 °C). При концентрациях UF_4 выше 12 мол.% линия ликвидуса становится практически горизонтальной до концентраций не менее 30 мол.%.

2) С использованием комплекса взаимодополняющих методов термического анализа (ДСК, анализ кривых охлаждения, визуально-политермический метод) определена растворимость LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , UF_4 в расплаве LiF-NaF-KF. Измерена растворимость в этом расплаве смесей NdF_3 - CeF_3 и UF_4 - CeF_3 - NdF_3 , имитирующих равновесный состав топливной соли жидкосолевого реактора.

3) Обнаружено, что в твердом состоянии плав LiF-NaF-KF на воздухе поглощает влагу из воздуха и образует кристаллогидрат $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, причем скорость его образования зависит от влажности воздуха. В жидком состоянии расплав LiF-NaF-KF устойчив к воздействию кислорода и влаги и не образует оксидов или оксифторидов щелочных металлов, однако при низких температурах в твердом состоянии происходит образование кристаллогидрата фторида калия, что при дальнейшем нагреве приведет к образованию оксидов щелочных металлов.

4) С использованием *in situ* метода высокотемпературной Раман-спектроскопии установлен механизм и определены кинетические параметры взаимодействия расплава LiF-NaF-KF- CeF_3 с парами воды и кислородом атмосферы воздуха. Доказано протекание реакции $4\text{CeF}_{3(\text{p-p})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 4\text{CeO}_{2(\text{тв})} + 12\text{HF}_{(\text{r})}$, в результате которого нарушается гомогенность фторидного расплава.

5) Показано, что при температуре 750 °C расплав, содержащий NdF_3 , в отличие от расплава, содержащего CeF_3 , не взаимодействует с парами воды и кислородом атмосферы воздуха: расплав остается гомогенным, фазовый состав закаленных проб расплава остается неизменным.

6) Термодинамическими расчетами и методом РФА определено, что оксид лития при контакте с расплавом, содержащим фториды РЗМ, реагирует с ними по обменной реакции с образованием осадка труднорастворимых оксифторидов РЗМ и фторида лития. Введением

избытка оксида лития удалось добиться количественного осаждения РЗМ из расплава LiF-NaF-KF до остаточных концентраций на уровне 0,01–0,04 мас. %.

7) Экспериментально установлено, что с тетрафторидом урана в расплаве LiF-NaF-KF оксид лития реагирует с образованием диоксида урана, который образует твердую фазу и в значительном количестве не растворяется в расплаве.

8) Установлена эффективность использования метода зонной плавки при очистке эвтектического расплава LiF-NaF-KF от примесей металлов и неметаллов, в частности, кальция, магния, железа и фосфора.

9) Разработана и апробирована методика электрохимической очистки фторидного расплава от кислородсодержащих примесей, позволяющая снизить их содержание до единиц ppm, что в несколько раз ниже достигнутых показателей чистоты расплава, приведенных в открытой литературе. Для контроля таких низких концентраций предложена, разработана и апробирована методика определения кислородсодержащих примесей, основанная на вольтамперометрическом анализе с использованием золотого рабочего электрода.

10) Доказано, что раздельное осаждение урана и РЗМ из расплава LiF-NaF-KF возможно при использовании в качестве реагента эквимольной смеси LiF-Li₂O. При этом достигаются коэффициенты разделения (U/Ce) и (U/Nd) равные 57 и 54, соответственно, при степени извлечения урана из расплава 99 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назарова, З. М. Рынок урана: современное состояние, проблемы и перспективы его развития / З. М. Назарова, В. А. Овсейчук, О. Ю. Лемента // Проблемы современной экономики. – 2016. – Т. 58, № 2. – С. 159–162.
2. Першуков, В. А. Замкнутый ядерный топливный цикл / В. А. Першуков, Г. В. Тихомиров // Энергетический вестник. – 2023. – № 28. – С. 88–95.
3. Троянов, В. М. Использование технологий пироэлектрохимической грануляции и виброуплотнения для утилизации америция / В. М. Троянов, В. А. Кислый // Атомная энергия. – 2018. – Т. 124, № 5. – С. 261–265.
4. Пономарев, Л. И. Трансмутация Np, Am, Cm в разных типах реакторов / Л. И. Пономарев, М. Н. Белоногов, И. А. Волков, В. А. Симоненко, У. Ф. Шереметьева // Атомная энергия. – 2019. – Т. 126, № 3. – С. 132–137.
5. Cottrell, W. B. Operation of the aircraft reactor experiment / W. B. Cottrell. – Oak Ridge, TN, USA: Oak Ridge National Laboratory, 1959. – № ORNL–1845.
6. Haubenreich, P. N. Experience with the molten-salt reactor experiment / P. N. Haubenreich, J. R. Engel // Nuclear Applications and technology. – 1970. – V. 8, № 2. – P. 118–136.
7. Пономарев, Л. И. Выбор топливной соли для жидкосолевого реактора / Л. И. Пономарев, М. Б. Серегин, А. П. Паршин, С. А. Мельников, А. А. Михаличенко, Л. П. Загорец, Р. Н. Мануйлов, А. А. Ржеуцкий // Атомная энергия. – 2013. – Т. 115, № 1. – С. 6–11.
8. Rudenko, A. Thermal conductivity of FLiNaK in a molten state / A. Rudenko, A. Redkin, E. Il'ina, S. Pershina, P. Mushnikov, Yu. Zaikov, S. Kumkov, Y. Liu, W. Shi // Materials. – 2022. – V. 15, № 16. – P. 5603.
9. Tkacheva, O. Y. Viscosity of fluoride melts promising for molten salt nuclear reactors / O. Y. Tkacheva, A. V. Rudenko, A. A. Kataev // Electrochemical Materials and Technologies. – 2023. – V. 2, № 4. – P. 20232024.
10. Galashev, A. Y. Molecular dynamics and experimental study of the effect of CeF₃ and NdF₃ additives on the physical properties of FLiNaK / A. Y. Galashev, O. R. Rakhmanova, K. A. Abramova, K. P. Katin, M. M. Maslov, O. Y. Tkacheva, A. V. Rudenko, A. A. Kataev, Y. P. Zaikov // The Journal of Physical Chemistry B. – 2023. – V. 127, № 5. – P. 1197–1208.
11. Zakiryanov, D. The physicochemical properties of the CeF₃–FLiNaK molten mixture: an in silico / D. Zakiryanov // Molecular Simulation. – 2023. – V. 49, № 8. – P. 845–854.
12. Karfidov, E. Corrosion behavior of candidate functional materials for molten salts reactors in LiF–NaF–KF containing actinide fluoride imitators / E. Karfidov, E. Nikitina, M. Erzhenkov, K. Seliverstov, P. Chernenky, A. Mullabaev, V. Tsvetov, P. Mushnikov, K. Karimov, N. Molchanova, A. Kuznetsova // Materials. – 2022. – V. 15, № 3. – P. 761.

13. Karfidov, E. A. High-temperature passivation of the surface of candidate materials for MSR by adding oxygen ions to FLiNaK salt / E. A. Karfidov, Yu. P. Zaikov, E. V. Nikitina, K. E. Seliverstov, A. V. Dub // *Materials*. – 2022. – V. 15, № 15. – P. 5174.
14. Sankar, K. M. Effect of metal fluorides on the corrosion of structural materials in molten LiF-NaF-KF / K. M. Sankar, P. M. Singh // *Corrosion Science*. – 2023. – V. 213. – P. 110977.
15. Taira, M. The evaporation behavior of volatile fission products in FLiNaK salt / M. Taira, Y. Arita, M. Yamawaki // *Open Access Journal of Science and Technology*. – 2017. – V. 5, P. 101315.
16. Tulackova, R. Development of pyrochemical reprocessing of the spent nuclear fuel and prospects of closed fuel cycle / R. Tulackova, K. Chuchvalcova-Bimova, M. Precek, M. Marecek, J. Uhlir // *Atom Indonesia*. – 2007. – V. 33, № 1. – P. 47–59.
17. Maslennikova, A. A. Determination of the oxygen content in the LiF–NaF–KF melt / A. A. Maslennikova, P. N. Mushnikov, A. V. Dub, O. Yu. Tkacheva, Yu. P. Zaikov, Y. Liu, W. Shi // *Materials*. – 2023. – V. 16, № 11. – P. 4197.
18. Антипова, К. С. Определение содержания кислорода в жидкосолевых расплавах (Флинак) методом восстановительного плавления / К. С. Антипова, Д. А. Данилов, И. Б. Половов // *Физика. Технологии. Инновации: тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, 18–22 мая 2020*. – Екатеринбург: УрФУ, 2020. – С. 475–476.
19. Maslennikova, A. A. Modification of the carbothermic reduction method for determining oxygen-containing impurities in molten fluorides / A. A. Maslennikova, O. Yu. Tkacheva, Yu. P. Zaikov, M. A. Ostanin, S. M. Perevozchikov // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2023. – V. 2023, № 8. – P. 1208–1213.
20. Zakiryanova, I. D. In situ Raman spectroscopic study of the kinetics of the chemical dissolution of ytterbium oxide in YbCl₃–KCl Melt / I. D. Zakiryanova // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2021. – V. 88, № 4. – P. 755–760.
21. Doniger, W. Corrosion of 316L & 316H stainless steel in molten LiF-NaF-KF (FLiNaK) / W. Doniger, C. Falconer, A. Couet, K. Sridharan // *Journal of Nuclear Materials*. – 2023. – V. 579. – P. 154383.
22. Sellers, R. S. Materials corrosion in molten LiF-NaF-KF eutectic salt under different reduction-oxidation conditions / R. S. Sellers, W. J. Cheng, M. H. Anderson, K. Sridharan, C. J. Wang, T. R. Allen // *Proceedings of ICAPP, June 24-28*. – 2012. – P. 12189.
23. Yang, Q. Electrochemical separation of lanthanum oxide in molten FLiNaK salt / Q. Yang, J. Ge, Y. Wang, J. Zhang // *Nuclear Technology*. – 2020. – V. 206, № 11. – P. 1769–1777.
24. Wang, H. Characterization and removal of oxygen ions in LiF-NaF-KF melt by electrochemical methods / H. Wang, S. Liu, B. Li, Z. Zhao // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2015. – V. 175. – P. 28–31.

25. Massot, L. On the use of electrochemical techniques to monitor free oxide content in molten fluoride media / L. Massot, L. Cassayre, P. Chamelot, P. Taxil // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2007. – V. 606, № 1. – P. 17–23.
26. Roine, A. HSC Chemistry: Software, Outotec, Pori [Электронный ресурс] / A. Roine. – 2018. – Режим доступа: www.outotec.com/HSC.
27. Stull, D. R. Vapor pressure of pure substances. Organic and inorganic compounds / D. R. Stull // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1947. – V. 39, № 4. – P. 517–540.
28. Шишкин, В. Ю. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки / В. Ю. Шишкин, В. С. Митяев // *Изв. АН СССР, Неорган. материалы*. – 1982. – Т. 18, № 11. – С. 1917.
29. Пат. 2696474 Российская Федерация, МПК С30В 13/00, С30В 13/18, С30В 13/28, С30В 29/12, С22В 3/02, С22В 3/22, С01D 3/04, С01D 3/20. Установка для очистки галогенидных солей / Зайков Ю. П., Ковров В. А., Шишкин В. Ю., Холкина А. С., Бове А. Л., Потапов А. М., Суздальцев А. В., Баранов А. В., Замотин А. Г., Устинова Н. В., Кузнецова Н. Н., Петров Р. П.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. – № 2018136644; заявл. 28.04.18; опубл. 01.08.19, Бюл. № 22. – 9 с.
30. Муллабаев, А. Р. Анодные процессы в расплавах LiCl-KCl-Li₂O: дис. ... канд. хим. наук: 2.6.9 / Муллабаев Альберт Рафаэлевич. – Екатеринбург, 2022. – 111 с.
31. Zong, G. Preparation of high-purity molten FLiNaK salt by the hydrofluorination process / G. Zong, Z. Zhang, J. Sun, J. Xiao // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2017. – V. 197. – P. 134–141.
32. Rogers, D. J. Fusion properties and heat capacities of the eutectic LiF–NaF–KF melt / D. J. Rogers, T. Yoko, G. J. Janz // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1982. – V. 27, № 3. – P. 366–367.
33. Лавров, А. С. Характер связи воды в кристаллогидратах тетрафторида урана / А. С. Лавров, А. Л. Смирнов, С. Ю. Скрипченко // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXI Российской молодежной научной конференции, 19–23 апреля 2011*. – Екатеринбург: издательство Уральского университета, 2011. – С. 308–309.
34. Afonichkin, V. Salts purification and voltammetric study of the electroreduction of U(IV) to U(III) in molten LiF–ThF₄ / V. Afonichkin, A. Bovet, V. Shishkin // *Journal of Nuclear Materials*. – 2011. – V. 419, № 1-3. – P. 347–352.
35. Afonichkin, V. Salts purification and redox potential measurement for the molten LiF–ThF₄–UF₄ mixture / V. Afonichkin, A. Bovet, V. Shishkin // *Proceedings of the First ACSEPT International Workshop, 31 March – 2 April 2010*. – Lisbon, Portugal, 2010. – P. 1–21.
36. MacPherson, H. G. Molten-salt reactor project quarterly progress report / H. G. MacPherson. – Oak Ridge, TN, USA: Oak Ridge National Laboratory, 1959. – № ORNL–2723.

37. MacPherson, H. G. Molten-salt reactor program quarterly progress report for period ending October 31, 1959 / H. G. MacPherson. – Oak Ridge, TN, USA: Oak Ridge National Laboratory, 1959. – № ORNL–2890.
38. Walker, J. Preparation of yttrium fluoride using ammonium bifluoride / J. Walker, E. Olson. – Ames, Iowa, USA: Ames National Laboratory, 1959. – № IS–2.
39. Zong, G. Preparation of FLiNaK molten salt / G. Zong, B. Chen, L. Zhang, J. Sun, Q. Dong, W. Chen, J. Xiao // Nuclear Techniques. – 2014. – № 5. – P. 77–82.
40. Rosenthal, M. W. The development status of molten-salt breeder reactors / M. W. Rosenthal, P. N. Haubenreich, R. B. Briggs. – Oak Ridge, TN, USA: Oak Ridge National Laboratory, 1972. – № ORNL/TM–4812.
41. Галкин, Н. П. Химия и технология фтористых соединений урана / Н. П. Галкин, А. А. Майоров, В. У. Верятин, Б. Н. Судариков, Н. С. Николаев, Ю. Д. Шишков, А. Б. Крутиков. – М.: Госатомиздат, 1961. – 348 с.
42. Шаталов, В. В. Газофторидная технология переработки отработавшего оксидного топлива / В. В. Шаталов, М. Б. Серегин, В. Ф. Харин, Л. А. Пономарев // Атомная энергия. – 2001. – Т. 90, № 3. – С. 212–222.
43. Shaffer, J. H. Preparation and handling of salt mixtures for the molten salt reactor experiment / J. H. Shaffer. – Oak Ridge, TN, USA: Oak Ridge National Laboratory, 1971. – № ORNL–4616.
44. Mathews, A. L. Oxide chemistry and thermodynamics of molten LiF-BeF₂ solutions / A. L. Mathews, C. F. Baes // Inorganic Chemistry. – 1968. – V. 7, № 2. – P. 373–382.
45. Kondo, M. Corrosion characteristics of reduced activation ferritic steel, JLF-1 (8.92Cr–2W) in molten salts Flibe and Flinak / M. Kondo, T. Nagasaka, Q. Xu, T. Muroga, A. Sagara, N. Noda, D. Ninomiya, M. Nagura, A. Suzuki, T. Terai, N. Fujii // Fusion Engineering and Design. – 2009. – V. 84, № 7–11. – P. 1081–1085.
46. Rosenthal, M. W. Molten-salt reactor program semiannual progress report for period ending February 28, 1969 / M. W. Rosenthal, R. B. Briggs, P. R. Kasten. – Oak Ridge, TN, USA: Oak Ridge National Laboratory, 1969. – № ORNL–4396.
47. Scheele, R. D. Assessment of the use of nitrogen trifluoride for purifying coolant and heat transfer salts in the fluoride salt-cooled high-temperature reactor / R. D. Scheele, A. M. Casella. – Richland, WA, USA: Pacific Northwest National Laboratory, 2010. – № PNNL–19793.
48. Vilen, E. Thermal decomposition of NF₃ with various oxides / E. Vilen, M. K. LeClair, S. L. Suib, M. B. Cutlip, F. S. Galasso, S. J. Hardwick // Chemistry of materials. – 1996. – V. 8, № 6. – P. 1217–1221.
49. Vilen, E. Thermal decomposition of NF₃ by Ti, Si, and Sn powders / E. Vilen, M. K. LeClair, S. L. Suib, M. B. Cutlip, F. S. Galasso, S. J. Hardwick // Chemistry of materials. – 1995. – V. 7, № 4. – P. 683–687.

50. Пфанн, В. Дж. Зонная плавка / В. Дж. Пфанн. – М.: Metallurgizdat, 1960. – 272 с.
51. Ammon, R. Über die anwendung von zonenschmelzen und kolonnenkristallisation zur reinigung der eutektischen KCl-LiCl schmelze von gelösten spaltstoff- und spaltproduktverunreinigungen / R. Ammon // *Radiochimica Acta*. – 1967. – V. 8, № 2. – P. 72–78.
52. Kondo, M. Corrosion of reduced activation ferritic martensitic steel JLF-1 in purified FLiNaK at static and flowing conditions / M. Kondo, T. Nagasaka, V. Tsisar, A. Sagara, T. Muroga, T. Watanabe, T. Oshima, Y. Yokoyama, H. Miyamoto, E. Nakamura, N. Fujii // *Fusion Engineering and Design*. – 2010. – V. 85, № 7–9. – P. 1430–1436.
53. Zhang, K. Purification of lithium chloride-potassium chloride eutectic / K. Zhang, Y. Q. Wang, Y. Q. Xiao, R. S. Lin, Y. H. Jia, H. He // *Journal of Nuclear and Radiochemistry*. – 2018. – V. 40, № 6. – P. 382–387.
54. Zuo, Y. A novel purification method for fluoride or chloride molten salts based on the redox of hydrogen on a nickel electrode / Y. Zuo, Y. Son, R. Tang, Y. Qian // *RSC Advances*. – 2021. – V. 11. – P. 35069–35076.
55. Yoo, J. H. Electrochemical study of metal fluorides in high temperature molten salt / J. H. Yoo, J. B. Shim, Y. H. Kang, S. C. Hwang. – Taejon, The Republic of Korea: Korea Atomic Energy Research Institute, 2001. – № KAERI/TR–1921/2001.
56. Якименко, Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л. М. Якименко. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
57. Kim, E. S. Experimental study on the oxidation of nuclear graphite and development of an oxidation model / E. S. Kim, H. C. No // *Journal of Nuclear Materials*. – 2006. – V. 349, № 1–2. – P. 182–194.
58. Ito, Y. Oxide ion concentration dependence of the potential of stabilized zirconia-air electrode in a molten LiF-KF system / Y. Ito, H. Yabe, T. Nakai, K. Ema, J. Oishi // *Electrochimica Acta*. – 1986. – V. 31, № 12. – P. 1579–1584.
59. Manning, D. L. Electrochemical studies of oxide ions and related species in molten fluorides / D. L. Manning, G. Mamantov // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1977. – V. 124, № 4. – P. 480–483.
60. Choi, S. Electrochemical techniques to monitor the concentration of oxide in molten FLiNaK salt / S. Choi, A. R. Strianese, M. F. Simpson // *ECS Transactions*. – 2020. – V. 98, № 10. – P. 47–52.
61. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т.: т. 1 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
62. Ивановский, Л. Е. Анодные процессы в расплавленных галогенидах / Л. Е. Ивановский, В. А. Лебедев, В. Н. Некрасов. – М.: Наука, 1983. – 272 с.

63. Smirnov, M. V. Interaction of oxygen with molten alkali chlorides / M. V. Smirnov, O. Y. Tkacheva // *Electrochimica Acta*. – 1992. – V. 37, № 15. – P. 2681–2690.
64. Ткачева, О. Ю. Взаимодействие расплавленных хлоридов щелочных металлов с кислородом: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Ткачева Ольга Юрьевна. – Екатеринбург, 1991. – 86 с.
65. Bard, A. J. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* / A. J. Bard, L. R. Faulkner, H. S. White. – The United States of America, 2000. – 864 с.
66. Mirceski, V. *Square-wave voltammetry: theory and application* / V. Mirceski, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric. – Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 2007. – 201 с.
67. Казанский, Ю. А. Результаты трансмутации малых актинидов в спектре нейтронов реакторов на тепловых и быстрых нейтронах / Ю. А. Казанский, Н. В. Иванов, М. И. Романов // *Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика*. – 2016. – № 2. – С. 77–86.
68. Пономарев, Л. И. Быстрый жидкосолевой реактор на основе эвтектики LiF–NaF–KF как сжигатель Np, Am, Cm / Л. И. Пономарев, М. Н. Белоногов, И. А. Волков, В. А. Симоненко, У. Ф. Шереметьева // *Атомная энергия*. – 2019. – Т. 126, № 3. – С. 123–132.
69. Рыкунова, А. А. Результаты предварительного расчета для сравнения технологий переработки топливной соли жидкосолевой реакторной установки / А. А. Рыкунова, И. Р. Макеева, А. Ю. Шадрин, О. В. Шмидт, В. А. Кащеев // *Моделирование технологий ядерного топливного цикла: сборник материалов IX научного семинара, 3–7 февраля 2020*. – Снежинск: издательство РФЯЦ – ВНИИТФ, 2020. – С. 32.
70. Beneš, O. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications / O. Beneš, R. J. M. Konings // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2009. – V. 130, № 1. – P. 22–29.
71. Beneš, O. Actinide burner fuel: potential compositions based on the thermodynamic evaluation of MF–PuF₃ (M=Li, Na, K, Rb, Cs) and LaF₃–PuF₃ systems / O. Beneš, R. J. M. Konings // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – V. 377, № 3. – P. 449–457.
72. Beneš, O. Thermodynamic evaluation of the (LiF+NaF+BeF₂+PuF₃) system: an actinide burner fuel / O. Beneš, R. J. M. Konings // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2009. – V. 41, № 10. – P. 1086–1095.
73. Beneš, O. Thermodynamic assessment of the LiF–NaF–ThF₄–UF₄ system / O. Beneš, M. Beilmann, R. J. M. Konings // *Journal of Nuclear Materials*. – 2010. – V. 405, № 2. – P. 186–198.
74. Серегин, М. Б. Растворимость UF₄, ThF₄, CeF₃ в расплаве LiF–NaF–KF / М. Б. Серегин, А. П. Паршин, А. Ю. Кузнецов, Л. И. Пономарев, С. А. Мельников, А. А. Михаличенко, А. А. Ржеуцкий, Р. Н. Мануйлов // *Радиохимия*. – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 416–418.

75. Barton, C. J. Solubility of cerium trifluoride in molten mixtures of lithium, beryllium, and thorium fluorides / C. J. Barton, M. A. Bredig, L. O. Gilpatrick, J. A. Fredricksen // *Inorganic Chemistry*. – 1970. – V. 9, № 2. – P. 307–311.

76. Лизин, А. А. Растворимость PuF_3 , AmF_3 , CeF_3 , NdF_3 в расплаве LiF-NaF-KF / А. А. Лизин, С. В. Томилин, О. Е. Гневашов, Р. К. Газизов, А. Г. Осипенко, М. В. Кормилицын, А. А. Баранов, Л. В. Захарова, В. С. Наумов, Л. И. Пономарев // *Атомная энергия*. – 2013. – Т. 115, № 1. – С. 11–16.

77. Лизин, А. А. Растворимость UF_4 , ThF_4 в расплаве LiF-NaF-KF / А. А. Лизин, С. В. Томилин, О. Е. Гневашов, Р. К. Газизов, А. Г. Осипенко, М. В. Кормилицын, Н. Ю. Незговоров, В. С. Наумов, Л. И. Пономарев // *Атомная энергия*. – 2013. – Т. 115, № 1. – С. 20–22.

78. Лизин, А. А. Растворимость фторидов актинидов в кандидатной топливной соли LiF-NaF-KF (FLiNaK) жидкосолевого ядерного реактора / А. А. Лизин, С. В. Томилин, Л. И. Пономарев // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сборник тезисов конференции в 6 т., т. 3, 09–13 сентября 2019. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 379.

79. Лизин, А. А. Изучение совместной растворимости PuF_3 и UF_4 в расплаве фторидов лития, натрия и калия / А. А. Лизин, С. В. Томилин, В. С. Наумов, В. В. Игнатьев, Н. Ю. Незговоров, А. Ю. Баранов // *Радиохимия*. – 2015. – Т. 57, № 5. – С. 425–429.

80. Санникова, П. А. Метод определения температуры ликвидуса фторидных расплавов, содержащих актиноиды, и его отработка на системах LiF-NaF-KF+PuF_3 / П. А. Санникова, М. Н. Белоногов, И. А. Волков, Н. Д. Дырда, Д. Г. Модестов, И. В. Санников, Д. В. Хмельницкий, В. А. Шелан, О. В. Шульц, Р. Р. Фазылов // *Моделирование технологий ядерного топливного цикла: сборник тезисов XI научного семинара, 27 февраля – 3 марта 2023*. – Снежинск: издательство РФЯЦ – ВНИИТФ, 2023. – С. 34–35.

81. Санникова, П. А. Исследование растворимости имитаторов актинидов в обоснование выбора солевого растворителя жидкосолевого реактора-сжигателя / П. А. Санникова, М. Н. Белоногов, И. А. Волков, М. Н. Гордеев, Д. Г. Модестов, Н. Г. Мосина, И. В. Санников, В. А. Симоненко, Д. В. Хмельницкий, В. А. Шелан, О. В. Шульц // *Моделирование технологий ядерного топливного цикла: сборник материалов IX научного семинара, 3–7 февраля 2020*. – Снежинск: издательство РФЯЦ – ВНИИТФ, 2020. – С. 32–33.

82. Хан, Э. В. Метод модифицированного визуально-политермического анализа для исследования фазовых диаграмм расплавных систем / Э. В. Хан, А. Б. Кузнецов // *Геология: материалы 58-й Международной научной студенческой конференции, 10–13 апреля 2020*. – Новосибирск: издательство Новосибирского национального исследовательского государственного университета, 2020. – С. 71.

83. Трунин, А. С. Визуально-политермический метод / А. С. Трунин. – Самара: СамГТУ, 2007. – 70 с.
84. Вердиев, Н. Н. Фазовый комплекс системы K_2F_2 - MgF_2 - CaF_2 / Н. Н. Вердиев, З. Н. Вердиева, В. Р. Казанбеков, М. Ш. Зейналов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54, № 2. – С. 63–65.
85. Посыпайко, В. И. Диаграммы плавкости солевых систем: справочник в 6 кн. / В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеева, Н. А. Васина, Е. С. Грызлова. – М.: Металлургия, 1977.
86. Dracopoulos, V. Vibrational modes and structure of lanthanide fluoride–potassium fluoride binary melts LnF_3 - KF ($Ln=La, Ce, Nd, Sm, Dy, Yb$) / V. Dracopoulos, B. Gilbert, G. N. Papatheodorou // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1998. – V. 94, № 17. – P. 2601–2604.
87. Briggs, R. B. Molten-salt reactor program semiannual progress report / R. B. Briggs. – Oak Ridge, TN, USA: Oak Ridge National Laboratory, 1964. – № ORNL–3708.
88. Vigier, J. F. Uranium (III) precipitation in molten chloride by wet argon sparging / J. F. Vigier, A. Laplace, C. Renard, M. Miguiritchian, F. Abraham // Journal of Nuclear Materials. – 2016. – V. 474. – P. 19–27.
89. Волкович В. А. Взаимодействие кислорода с трихлоридом урана в расплавах хлоридов щелочных металлов / В. А. Волкович, А. Б. Иванов, А. А. Рыжов, Д. С. Мальцев, А. В. Щетинский // Расплавы. – 2021. – №. 3. – С. 323-328.
90. Cho Y. J. Characteristics of oxidation reaction of rare-earth chlorides for precipitation in $LiCl$ - KCl molten salt by oxygen sparging / Y. J. Cho, H. C. Yang, H. C. Eun, E. H. Kim, I. T. Kim // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2006. – V. 43. – №. 10. – P. 1280-1286.
91. Eun H. C. Study on a recovery of rare earth oxides from a $LiCl$ - KCl - $RECl_3$ system / H. C. Eun, Y. Z. Cho, H. S. Park, T. K. Lee, I. T. Kim, K. I. Park, H. S. Lee // Journal of nuclear materials. – 2011. – V. 408. – №. 1. – P. 110-115.
92. Cho Y. J. Oxidation of lanthanum chloride in a $LiCl$ - KCl eutectic molten salt using the oxygen gas sparging method / Y. J. Cho, H. C. Yang, H. C. Eun, E. H. Kim, I. T. Kim // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2005. – V. 11. – №. 5. – P. 707-711.
93. Rollet, A. L. Fission products behavior in molten fluoride salts: Speciation of La^{3+} and Cs^+ in melts containing oxide ions / A. L. Rollet, E. Veron, C. Bessada // Journal of Nuclear Materials. – 2012. – V. 429, № 1–3. – P. 40–47.
94. Ambrová, M. Electrochemical behaviour of the LiF - (CaF_2) - La_2O_3 system / M. Ambrová, J. Jurišová, A. Sýkorová, D. Uher, V. Danielik, J. Híveš // Chemical Papers. – 2008. – V. 62, № 2. – P. 154–159.
95. Yonezawa, S. Pyrohydrolysis of rare-earth trifluorides in moist air / S. Yonezawa, K. Jae-Ho, M. Takashima // Solid State Sciences. – 2002. – V. 4, № 11–12. – P. 1481–1485.

96. Knudson, G. E. Properties and analytical applications of the rare-earth-fluorides / G. E. Knudson. – Iowa City, USA: The University of Iowa, 1954.

97. Taxil, P. Lanthanides extraction processes in molten fluoride media: application to nuclear spent fuel reprocessing / P. Taxil, L. Massot, C. Nourry, M. Gibilaro, P. Chamelot, L. Cassayre // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2009. – V. 130, № 1. – P. 94–101.

98. Elizarova, I. R. Electrode processes in a eutectic KCl–KF melt containing gadolinium oxide / I. R. Elizarova // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2002. – V. 38. – P. 775–780.

99. Горбунов, В. Ф. Исследование взаимодействия фторидов плутония, урана и редкоземельных элементов с окислами некоторых металлов в расплавах фтористых солей / В. Ф. Горбунов, Г. П. Новоселов, С. А. Уланов // *Радиохимия*. – 1976. – Т. 18, № 1. – С. 109–114.

100. Пат. 2637256 Российская Федерация, МПК C01D 3/02, G21C 19/42. Композиционная смесь для осаждения оксидов делящихся и осколочных нуклидов из расплава эвтектической смеси LiF–NaF–KF / Мирославов А. Е., Степанова Е. С., Федоров Ю. С., Легин Е. К., Хохлов М. Л, Кольцов В. В., Тюпина М. Ю.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина». – № 2016122852; заявл. 08.06.16; опубл. 01.12.17, Бюл. № 34. – 7 с.

101. Peng, H. Electrochemical technique for detecting the formation of uranium-containing precipitates in molten fluorides / H. Peng, M. Shen, Y. Zuo, X. Tang, R. Tang, L. Xie // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 222. – P. 1528–1537.

102. Han, D. The oxidation of UF₄ in FLiNaK melt and its electrolysis / D. Han, C. She, Y. Niu, X. Yang, J. Geng, R. Cui, L. Sun, C. Hu, Y. Liu, T. Su, H. Liu, W. Huang, Y. Gong, Q. Li // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2019. – V. 319. – P. 899–906.

103. Derdeyn, W. B. Optical spectroscopy of molten fluorides: methods, electronic and vibrational data, structural interpretation, and relevance to radiative heat transfer / W. B. Derdeyn, S. Mastromarino, R. Gakhar, M. H. Anderson, M. A. Kats, R. O. Scarlat // *Journal of Molecular Liquids*. – 2023. – V. 385. – P. 121936.

104. Borresen, B. Vibrational modes and structure of rare earth fluorides and bromides in binary melts: LnX₃-KX (X=F, Br; Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) / B. Borresen, V. Dracopoulos, G. Photiadis, B. Gilbert, G. N. Papatheodorou // *Journal of Electrochemical Society*. – 1996. – V. 96, № 7 – P. 11–27.

105. Stefanidaki, E. Oxide solubility and Raman spectra of NdF₃–LiF–KF–MgF₂–Nd₂O₃ melts / E. Stefanidaki, G. M. Photiadis, C. G. Kontoyannis, A. F. Vik, T. Østvold // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2002. – № 11. – P. 2302–2307.

106. Rollet, A. L. Local structure analogy of lanthanide fluoride molten salts / A. L. Rollet, A. Rakhmatullin, C. Bessada // *International Journal of Thermophysics*. – 2005. – V. 26. – P. 1115–1125.

107. Cui, R. In situ high temperature Raman and DFT analysis of cerium fluoride and oxyfluoride structures in molten FLiNaK / R. Cui, C. Wang // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2021. – V. 52, № 6. – P. 1148–1154.
108. Тобиас, Р. С. Применение спектров комбинационного рассеяния / Р. С. Тобиас, И. А. Кониингстайн, О. С. Мортенсен; под ред. А. Андерсона; пер. с англ. Ю. П. Агуреева и К. И. Петрова. – М.: Мир, 1977. – 586 с.
109. Maensiri, S. Structure and optical properties of CeO₂ nanoparticles prepared by using lemongrass plant extract solution / S. Maensiri, S. Labuayai, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, E. Swatsitang // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 53, № 6S. – P. 06JG14.
110. Cui, J. Raman and fluorescence spectroscopy of CeO₂, Er₂O₃, Nd₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, La₂O₃, and Tb₄O₇ / J. Cui, G. A. Hope // *Journal of Spectroscopy*. – 2015. – P. 940172.
111. Heydari, H. A novel high-performance supercapacitor based on high-quality CeO₂ /nitrogen-doped reduced graphene oxide nanocomposite / H. Heydari, M. B. Gholivand // *Applied Physics A*. – 2017. – V. 123, № 187. – P. 1–10.
112. Kosacki, I. Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films / I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 149, № 1–2. – P. 99–105.
113. Bauman, R. P. Lattice vibrations and structure of rare-earth fluorides / R. P. Bauman, S. P. S. Porto // *Physical Review*. – 1967. – V. 161, № 3. – P. 842–847.
114. Rimoldi, T. CeF₃-ZnO scintillating nanocomposite for self-lighted photodynamic therapy of cancer / T. Rimoldi, D. Orsi, P. Lagonegro, B. Ghezzi, C. Galli, F. Rossi, G. Salviati, L. Cristofolini // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2016. – V. 27, № 159. – P. 1–9.
115. Khan, S. B. Effect of particle size on the photocatalytic activity and sensing properties of CeO₂ nanoparticles / S. B. Khan, M. Faisal, M. M. Rahman, K. Akhtar, A. M. Asiri, A. Khan, K. A. Alamry // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2013. – V. 8, № 5. – P. 7284–7297.
116. Gottlieb, M. Optical properties of lithium fluoride in the infrared / M. Gottlieb // *Journal of the Optical Society of America*. – 1960. – V. 50, № 4. – P. 343–349.
117. Брандмюллер, И. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света / И. Брандмюллер, Г. Мозер; перевод с нем. Г. В. Перегудова и Х. Е. Стерина; под ред. М. М. Сущинского. – М.: Мир, 1964. – 628 с.
118. Simonova, E. A. Growth of bulk β -BaB₂O₄ crystals from solution in LiF-Li₂O melt and study of phase equilibria / E. A. Simonova, A. B. Kuznetsov, V. S. Shevchenko, N. G. Kononova, A. E. Kokh // *Journal of Crystal Growth*. – 2019. – V. 525, № 1. – P. 125186.