

УДК 546.64:546.65

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2021 г. А. Б. Иванов^а, В. А. Волкович^{а, *}, А. В. Щетинский^а,
А. С. Мухамадеев^а, А. А. Рыжов^а, А. И. Петров^а

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.

После доработки 22.12.2020 г.

Принята к публикации 29.12.2020 г.

Методом изотермического насыщения определена растворимость оксидов редкоземельных элементов (иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима и самария) в расплавленных смесях на основе хлоридов и фторидов кальция и бария состава $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ (20 или 75 мол. % CaF_2), $\text{BaCl}_2\text{--BaF}_2$ (15 или 73 мол. % BaF_2), $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ (50 мол. % BaF_2) при температурах до 1400°C.

Ключевые слова: иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, оксид, растворимость, хлоридно-фторидные расплавы

DOI: 10.31857/S0235010621040046

ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные смеси галогенидов щелочноземельных металлов являются перспективными рабочими средами для электролитического получения редкоземельных металлов (РЗМ). Фторидные или фторидно-хлоридные расплавы позволяют проводить электролиз при высоких температурах и получать жидкие РЗМ, что облегчает последующее разделение металла и солевого электролита. Для предотвращения выделения фреонов на аноде в электролит вводят оксиды РЗМ. Кроме электролитического получения РЗМ фторидные и фторидно-хлоридные расплавы могут быть также использованы в качестве солевых флюсов при переплавке РЗМ, полученных, например, посредством металлотермии. Использование подобных флюсов позволяет проводить дополнительную очистку металла от оксидных примесей. Практическое использование того или иного солевого электролита или флюса будет определяться его температурой плавления и растворимостью оксидов РЗМ.

Растворимость оксидов РЗМ в чисто хлоридных расплавах невелика [1], но возрастает в присутствии фторид-ионов. Однако, растворимость оксидов РЗМ во фторидных электролитах в основном была исследована для расплавов, одним из компонентов которых являлся фторид соответствующего редкоземельного металла [2–10]. Целью настоящей работы поэтому являлось экспериментальное определение растворимости оксидов некоторых РЗМ в расплавах на основе смесей фторидов и хлоридов кальция и бария, не содержащих фторидов РЗМ, и установление влияния температуры и состава электролита на растворимость оксидов РЗМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполняли в расплавах на основе смесей хлоридов и фторидов кальция и бария следующего состава: $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ (20 или 75 мол. % CaF_2), $\text{BaCl}_2\text{--BaF}_2$ (15 или 73 мол. % BaF_2), $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ (50 мол. % BaF_2).

Безводные хлориды кальция (AppliChem Panreac) и бария (Merck KGaA) предварительно просушивали при 250°C в течение 24 ч. Затем соли помещали в кварцевые ячейки, нагревали под вакуумом до 500°C и далее под аргоном (99.998%) – до 850°C для хлорида кальция или 1000°C для хлорида бария. Через расплавленные соли в течение 2 ч барботировали газообразный хлористый водород и далее в течение 1 ч – аргон. Замороженные соли хранили в инертном перчаточном боксе.

Фториды кальция и бария сушили при 250°C в течение 24 ч и затем прокаливали при 700°C. Солевые смеси необходимого состава готовили сплавлением навесок индивидуальных солей в тиглях из стеклоуглерода. Температуры плавления приготовленных смесей определяли методом одночашечного дифференциального термического анализа (TGA 851e, Mettler Toledo) в платиновых тиглях. За температуру плавления принимали температуру начала эндотермического эффекта.

В качестве метода определения растворимости оксидов РЗМ в настоящей работе был выбран метод изотермического насыщения, являющийся наиболее прямым и универсальным. Известно [10], что присутствие избытка оксида РЗМ в системе не оказывает влияния на значение растворимости. Введение в расплав избыточного количества оксида РЗМ приводит лишь к увеличению скорости насыщения расплава за счет увеличения площади контакта солевого электролита и твердого оксида. В предварительной серии экспериментов на примере оксида неодима и расплава $0.8\text{CaCl}_2-0.2\text{CaF}_2$ было установлено, что варьирование продолжительности контакта оксида с расплавом от 2 до 31 ч не оказывает влияния на концентрацию неодима в солевой фазе. Поэтому в последующих экспериментах продолжительность контакта расплава с оксидом была выбрана равной 4 ч. Эксперименты до 1100°C проводили в вертикальной трубчатой печи, расположенной в перчаточном аргоновом боксе (Glovebox Systemtechnik). Для более высоких температур (до 1400°C) использовали установку на базе вертикальной трубчатой печи LORA GLB 1800 (HTM Reetz GmbH), оборудованной шлюзовым устройством, позволяющим проводить отбор проб электролита без нарушения чистоты атмосферы. После выдержки расплава в контакте с оксидом РЗМ при заданной температуре отбирали пробы солевой фазы (1.4–2 г), в которых далее определяли содержание соответствующих РЗМ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (PerkinElmer NexION 350x).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температуры плавления приготовленных солевых смесей составили 1034°C для $0.5\text{CaF}_2-0.5\text{BaF}_2$; 643.8°C для $0.8\text{CaCl}_2-0.2\text{CaF}_2$; 1070.5°C для $0.25\text{CaCl}_2-0.75\text{CaF}_2$; 847°C для $0.85\text{BaCl}_2-0.15\text{BaF}_2$; и 948.5°C для $0.27\text{BaCl}_2-0.73\text{BaF}_2$. Измерения, выполненные для смесей, содержащих оксид неодима, показали, что введение оксида РЗМ приводит к снижению температуры плавления на 2–15 градусов.

Для определения влияния температуры на растворимость оксидов РЗМ была выполнена серия экспериментов в расплаве на основе смеси $0.8\text{CaCl}_2-0.2\text{CaF}_2$. Полученные результаты представлены в табл. 1. Растворимость оксидов РЗМ в указанном расплаве составила от 0.01 до 1.5 мол. %. Полученные значения несколько ниже, чем приводимые в литературе для растворимости оксидов РЗМ в расплавах $\text{LiF}-\text{MgF}_2(\text{CaF}_2)$ и $\text{LiF}-\text{MgF}_2-\text{CaF}_2(\text{BaF}_2)$, составившие 0.14–3.8 мол. % при 1000°C [11].

Растворимость оксида лантана в эвтектическом расплаве $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ также была выше и составляла 1.5–6.0 мол. % при 447–995°C [6]. Вероятно, что причиной меньшей растворимости оксидов РЗМ в расплаве $0.8\text{CaCl}_2-0.2\text{CaF}_2$ является присутствие значительного количества хлорид-ионов. Повышение температуры способствовало увеличению растворимости оксидов всех рассмотренных РЗМ, что согласуется с имеющимися в литературе данными о влиянии температуры на растворимость оксидов этих элементов в солевых электролитах [7].

Таблица 1. Растворимость оксидов РЗМ в расплавах на основе $0.8\text{CaCl}_2-0.2\text{CaF}_2$

РЗМ	T, °C	Концентрация РЗМ в насыщенном расплаве	
		мас. %	мол. %
Y	761	0.012	0.014
		0.014	0.017
	822	0.016	0.018
		0.017	0.020
	914	0.036	0.042
		0.034	0.040
	996	0.068	0.080
	1007	0.087	0.102
1090	0.214	0.252	
La	744	0.023	0.017
	801	0.057	0.043
	898	0.139	0.105
	995	0.444	0.334
	1071	0.937	0.706
Ce	754	0.008	0.006
	803	0.040	0.030
	893	0.057	0.042
	986	0.165	0.123
	1079	0.440	0.328
Pr	753	0.027	0.020
		0.041	0.030
	816	0.057	0.042
	882	0.123	0.091
	981	0.383	0.283
Nd	1070	0.885	0.657
	700	0.009	0.006
	800	0.022	0.016
	900	0.050	0.036
	1013	0.251	0.182
	1103	0.557	0.404
Sm	1200	2.062	1.501
	804	0.055	0.038
	885	0.178	0.124
	980	0.271	0.188
	1075	0.749	0.521

Для определения возможного влияния состава электролита на растворимость оксидов РЗМ была выполнена серия экспериментов с оксидом неодима и различными солевыми смесями. Полученные результаты представлены в табл. 2. Для всех расплавов увеличение температуры приводило к повышению растворимости оксида неодима.

Анализ полученных экспериментальных данных не показал какой-либо однозначной зависимости растворимости оксида от природы РЗМ. Из всех исследованных металлов при сопоставимых температурах растворимость оксида иттрия была наименьшей. Растворимость оксида церия была несколько выше. Для остальных оксидов (лантана, празеодима, неодима, самария) четкой зависимости не прослеживается, хотя в большинстве случаев растворимость оксидов этих элементов возрастала в ряду $\text{Nd}_2\text{O}_3 < \text{Sm}_2\text{O}_3 < \text{Pr}_6\text{O}_{11} < \text{La}_2\text{O}_3$. В литературе [8] отмечается, что растворимость оксидов La_2O_3 , Sm_2O_3 и Ho_2O_3 в расплавленных смесях фторидов щелочных металлов и циркония уменьшалась с увеличением ионного радиуса РЗМ. Однако, в нашем случае оксид РЗМ с наименьшим радиусом (иттрий) имел наименьшую растворимость. Анализ имеющихся в литературе данных о растворимости оксидов РЗМ в фторидных расплавах безотносительно их катионного состава [7] показывает, что во многих случаях растворимость оксидов

Таблица 2. Растворимость оксида неодима в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах

Расплав	T, °C	Концентрация Nd в насыщенном расплаве	
		мас. %	мол. %
0.5CaF ₂ –0.5BaF ₂	1100	0.65	0.57
	1200	0.87	0.77
	1300	1.69	1.49
	1400	2.47	2.18
0.25CaCl ₂ –0.75CaF ₂	1100	0.46	0.28
	1200	2.70	1.63
	1300	5.57	3.41
	1400	8.36	5.18
0.85BaCl ₂ –0.15BaF ₂	900	0.00084	0.0010
	1000	0.00079	0.0012
	1100	0.0026	0.0037
	1200	0.039	0.055
0.27BaCl ₂ –0.73BaF ₂	1000	0.0026	0.0033
	1100	0.0068	0.0087
	1200	1.44	1.83

уменьшается в следующем порядке: La₂O₃ > CeO₂ > Nd₂O₃ > Y₂O₃ > Ho₂O₃ > Sm₂O₃, хотя разброс данных для каждого отдельно взятого оксида довольно значителен. В нашем случае для хлоридно-фторидного расплава 0.8CaCl₂–0.2CaF₂ наблюдается иная зависимость.

Сравнение растворимости оксида неодима в расплавах различного состава (табл. 1 и 2) показало, что состав смесей CaCl₂–CaF₂ и BaCl₂–BaF₂ практически не оказывал влияния на растворимость. В большинстве случаев наименьшая растворимость оксида неодима была получена для бариевых систем 0.85BaCl₂–0.15BaF₂ и 0.27BaCl₂–0.73BaF₂. Уменьшение растворимости оксида неодима при переходе от кальциевых к бариевым электролитам согласуется с имеющимися в литературе наблюдениями. Так, растворимость оксидов РЗМ в фторидных расплавах, содержащих фториды щелочных металлов, уменьшалась при замене фторида лития на фторид натрия, а его, в свою очередь, на фторид калия, т.е. при увеличении среднего радиуса катиона соли-растворителя [6, 8].

Повышение концентрации фторида кальция в расплавах CaCl₂–CaF₂ от 20 до 75 мол. % не привело к заметному увеличению растворимости Nd₂O₃. В случае расплавов BaCl₂–BaF₂ влияние концентрации BaF₂ на растворимость Nd₂O₃ было несколько более выраженным, и только при 1200°C повышение содержания фторида бария с 15 до 73 мол. % привело к заметному увеличению растворимости оксида неодима. Интересно отметить, что растворимость оксида неодима в чисто фторидном расплаве 0.5CaF₂–0.5BaF₂ только при 1100°C превышала растворимость в хлоридно-фторидных расплавах. При 1200–1400°C растворимость оксида неодима в расплаве 0.25CaCl₂–0.75CaF₂ была наибольшей.

ВЫВОДЫ

Проведенные измерения показали, что оксиды иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима и самария обладают ограниченной растворимостью в расплавах на основе смесей фторидов и хлоридов кальция и бария. Наибольшая растворимость была отмечена в расплавленных смесях CaCl₂–CaF₂ и CaF₂–BaF₂. Увеличение температуры способствует повышению растворимости.

Работа была выполнена при поддержке частного учреждения Госкорпорации «Росатом» «Инновационно-технологический центр проекта «Прорыв»».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laitinen H.A., Bhatia B.B. Electrochemical study of metallic oxides in fused lithium chloride-potassium chloride eutectic // J. Electrochem. Soc. 1960. **107**. P. 705–710.

- Xiaoping Z., Shuchen S., Chuan L., Ganfeng T. // *Adv. Eng. Res.* 2017. **125**. P. 466–471. <https://doi.org/10.2991/mseee-17.2017.80>
- Wu W., Zhang J. The solubility of rare earth oxide in $\text{LiF}-\text{BaF}_2-\text{ReF}_3$ melts // *J. Nonfer. Mining Metall.* 2000. **16**. P. 34–36.
- Abbasalizadeh A., Seetharaman S., Venkatesan P., Sietsma J., Yang Y. // *Electrochim. Acta.* 2019. **310**. P. 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.161>
- Liao C., Sun Q., Wang X., Jiao Y., Cai B., Lin J. // *J. Chinese Rare Earth Soc.* 2019. **37**. P. 99–104. <https://doi.org/10.11785/S1000-4343.20190114>
- Ambrová M., Jurisová J., Danielik V., Gabcová J. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. **91**. P. 569–573. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8533-6>
- Guo X., Sietsma J., Yang Y. A critical evaluation of solubility of rare earth oxides in molten fluorides // *Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications*. Amsterdam, Elsevier Inc., 2016. P. 223–233.
- Пшеничный Р.Н., Омельчук А.А. Взаимодействие оксидов редкоземельных элементов с бинарными расплавленными смесями фторидов циркония и щелочных металлов // *Журн. неорг. хим.* 2012. **57**. С. 123–127.
- Reddy R.G., Kumar S.G. // *Metall. Material. Trans. B.* 1994. **25**. P. 91–96. <https://doi.org/10.1007/bf02663182>
- Porter B., Brown E.A. Determination of Oxide Solubility in Molten Fluorides. U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Report 5878, Washington, DC. 1961. P. 4.
- Du S., Wu M., Du F., Liu Y. Solubility of rare earth oxides in alkali and alkali-earth metal fluoride melts // *Chinese Rare Earths*. 1987. **8**. P. 59–62.

SOLUBILITY OF OXIDES OF RARE EARTH ELEMENTS IN CHLORIDE-FLUORIDE AND FLUORIDE MELTS

A. B. Ivanov¹, V. A. Volkovich¹, A. V. Shchetinskiy¹, A. S. Mukhamadeev¹,
A. A. Ryzhov¹, A. I. Petrov¹

¹*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

The method of isothermal saturation was used to determine solubility of rare earth oxides (yttrium, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and samarium) at temperatures up to 1400°C in molten mixtures based on calcium and barium chlorides and fluorides of the following compositions $\text{CaCl}_2-\text{CaF}_2$ (20 or 75 mol % CaF_2), $\text{BaCl}_2-\text{BaF}_2$ (15 or 73 mol % BaF_2), $\text{CaF}_2-\text{BaF}_2$ (50 mol % BaF_2).

Keywords: yttrium, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium, oxide, solubility, chloride-fluoride melts

REFERENCES

- Laitinen H.A., Bhatia B.B. Electrochemical study of metallic oxides in fused lithium chloride-potassium chloride eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 1960. **107**. P. 705–710.
- Xiaoping Z., Shuchen S., Chuan L., Ganfeng T. // *Adv. Eng. Res.* 2017. **125**. P. 466–471. <https://doi.org/10.2991/mseee-17.2017.80>
- Wu W., Zhang J. The solubility of rare earth oxide in $\text{LiF}-\text{BaF}_2-\text{ReF}_3$ melts // *J. Nonfer. Mining Metall.* 2000. **16**. P. 34–36.
- Abbasalizadeh A., Seetharaman S., Venkatesan P., Sietsma J., Yang Y. // *Electrochim. Acta.* 2019. **310**. P. 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.161>
- Liao C., Sun Q., Wang X., Jiao Y., Cai B., Lin J. // *J. Chinese Rare Earth Soc.* 2019. **37**. P. 99–104. <https://doi.org/10.11785/S1000-4343.20190114>
- Ambrová M., Jurisová J., Danielik V., Gabcová J. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. **91**. P. 569–573. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8533-6>
- Guo X., Sietsma J., Yang Y. A critical evaluation of solubility of rare earth oxides in molten fluorides // *Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications*. Amsterdam, Elsevier Inc., 2016. P. 223–233.
- Pshenichny R.N., Omelchuk A.A. Interaction of rare-earth oxides with binary molten mixtures of zirconium and alkali metal fluorides // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. **57**. P. 115–119.
- Reddy R.G., Kumar S.G. // *Metall. Material. Trans. B.* 1994. **25**. P. 91–96. <https://doi.org/10.1007/bf02663182>
- Porter B., Brown E.A. Determination of Oxide Solubility in Molten Fluorides. U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Report 5878, Washington, DC. 1961. P. 4.
- Du S., Wu M., Du F., Liu Y. Solubility of rare earth oxides in alkali and alkali-earth metal fluoride melts // *Chinese Rare Earths*. 1987. **8**. P. 59–62.