

Научная статья
УДК 54-143
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.040

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЛАНТАНА (III) И НЕОДИМА (III) В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭКВИМОЛЯРНОЙ СМЕСИ NaCl-KCl

Артем Юрьевич Колобов^{1✉}, Алексей Михайлович Потапов², Владимир Антонович Хохлов³

¹ОАО «ДИНУР», Первоуральск, Россия

^{1–3}Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

³Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

¹art.kolobov@yandex.ru✉

Аннотация

Приведены экспериментальные результаты прямого хлорирования оксидов лантана (III) и неодима (III) в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl в зависимости от времени хлорирования и материала тигля. Полученные разбавленные растворы хлоридов редкоземельных металлов могут быть использованы для спектральных исследований и ряда других электрохимических работ. Метод имеет два существенных преимущества: ни на каком этапе синтеза не появляются пары H₂O; фактически не требуется даже создания инертной атмосферы; низкая гигроскопичность разбавленных растворов.

Ключевые слова:

оксид лантана, оксид неодима, эквимольная смесь NaCl-KCl, хлорирование

Для цитирования:

Колобов А. Ю., Потапов А. М., Хохлов В. А. Получение разбавленных растворов хлоридов лантана (III) и неодима (III) в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 249–254. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.040.

Original article

PREPARATION OF LaCl₃ AND NdCl₃ DILUTE SOLUTIONS IN MOLTEN EQUIMOLAR NaCl-KCl MIXTURE

Artem Yu. Kolobov^{1✉}, Alexei M. Potapov², Vladimir A. Khokhlov³

¹OJSC "DINUR", Pervouralsk, Russia

^{1–3}Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

²Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia

³Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

¹art.kolobov@yandex.ru✉

Abstract

Experimental results on direct chlorination of lanthanum (III) and neodymium (III) oxides in a molten equimolar NaCl-KCl mixture depending on the chlorination time and crucible material are presented. The resulting dilute solutions of REM chlorides can be used for spectral studies and a number of other electrochemical works. The method has two significant advantages: water vapor does not appear at any stage of synthesis and low hygroscopicity of the resulting mixtures.

Keywords:

lanthanum oxide, neodymium oxide, equimolar NaCl-KCl mixture, chlorination

For citation:

Kolobov A. Yu., Potapov A. M., Khokhlov V. A. Preparation of LaCl₃ and NdCl₃ dilute solutions in molten equimolar NaCl-KCl mixture // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 249–254. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.040.

Введение

В литературе описаны различные методы синтеза безводных трихлоридов лантанидов (LnCl₃), например, дегидратация кристаллогидратов, хлорирование металлов, оксидов, карбонатов, оксалатов, ацетатов [1]. Большинство этих методик и свойства используемых хлорирующих агентов тщательно проанализированы [2], указаны их достоинства и недостатки. По совокупности показателей

(хлорирующая способность, безопасность работы, экономическая эффективность и другие факторы) было найдено, что оптимальным исходным сырьём для получения безводных LnCl_3 являются их оксиды, а хлорирующим агентом CCl_4 . Термодинамическими расчётами показано, что газообразные Cl_2 и HCl обладают очень слабой хлорирующей способностью.

Результаты исследований

Для многих исследований (электрохимия, спектроскопия) нужны разбавленные растворы LnCl_3 (Ln — лантаниды) в расплавленных галогенидах щелочных металлов [3–5], для их получения совершенно нерационально сперва синтезировать безводные индивидуальные LnCl_3 , а затем — разбавленный раствор.

Нами предложен простой способ получения разбавленных растворов LnCl_3 (Ln — лантаниды) в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl [3], заключающийся в хлорировании оксидов редкоземельных металлов (РЗМ) газообразным хлором в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов. Получение газообразного хлора описано авторами ранее [6]. В настоящем исследовании эффективность будет продемонстрирована на примере хлорирования оксидов лантана и неодима в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl .

В общем виде хлорирование оксидов РЗМ идёт по реакции



где Ln — La , Nd .

Изменение энергий Гиббса при протекании реакции (1) имеет хотя и отрицательное, но небольшое значение. Кроме того, реакция гетерофазная. Поэтому она протекает очень медленно и не полностью. Лучше проводить хлорирование расплавленной соли (NaCl-KCl). В этом случае образующийся LnCl_3 связывается в комплексы с коэффициентами активности ($\gamma \sim 10^{-3}$) [7–8]. Таким образом, равновесие реакции (1) непрерывно смещается вправо за счёт комплексообразования и удаления кислорода из зоны реакции. Метод пригоден для приготовления разбавленных по LnCl_3 растворов в расплавленных хлоридах щелочных металлов. На рис. 1 приведены результаты термодинамического моделирования равновесного состава расплава (NaCl-KCl 1:1) + Nd_2O_3 при его обработке газообразным хлором.

Из рис. 1 видно, что хлорирование идёт через образование оксихлоридов по следующей схеме:



При приготовлении растворов хлоридов РЗМ в первую очередь мы ориентировались на их использование для спектральных исследований, однако такие же растворы пригодны для многих электрохимических исследований, поскольку метод имеет два существенных преимущества: 1) ни на каком этапе синтеза не появляются пары H_2O ; 2) фактически не требуется создания инертной атмосферы. Другим важным достоинством является значительное снижение уровня требований к хранению и использованию полученных солевых смесей. Известно, что безводные LnCl_3 чрезвычайно гигроскопичны. После получения такой соли необходимо обеспечить совершенно сухие условия для их хранения и использования. Гигроскопичность разбавленных растворов ниже на порядки величины.

Перед началом хлорирования навески La_2O_3 и Nd_2O_3 прокаливали до постоянного веса. В наших исходных образцах содержание влаги составляло 6 и 14 % от исходной массы для оксидов неодима и лантана соответственно. Полное обезвоживание достиглось только после прокаливания их при температуре 1000 °С в течение нескольких часов (рис. 2).

Эксперименты проводили параллельно в тиглях из стеклоуглерода и BeO . Навески Ln_2O_3 выбирались такими, чтобы при 100 %-м хлорировании получился раствор с $[\text{LnCl}_3] \approx 1$ мол. %.

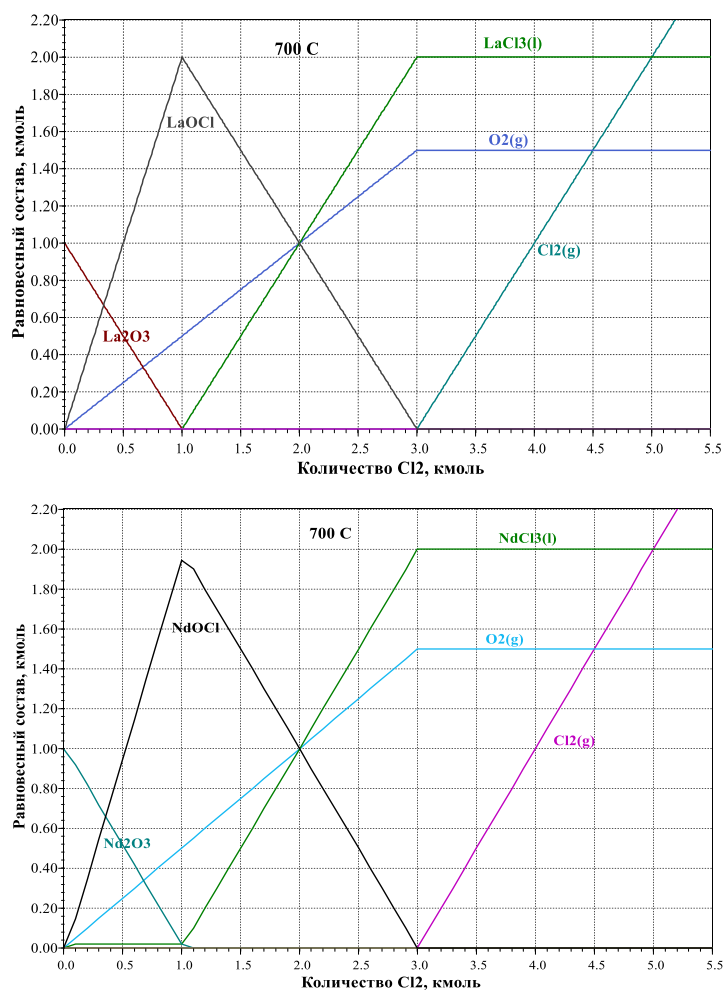


Рис. 1. Равновесный состав расплавов: сверху — (NaCl-KCl 1:1) + La₂O₃, снизу — (NaCl-KCl 1:1) + Nd₂O₃ при их обработке газообразным хлором по результатам термодинамического моделирования

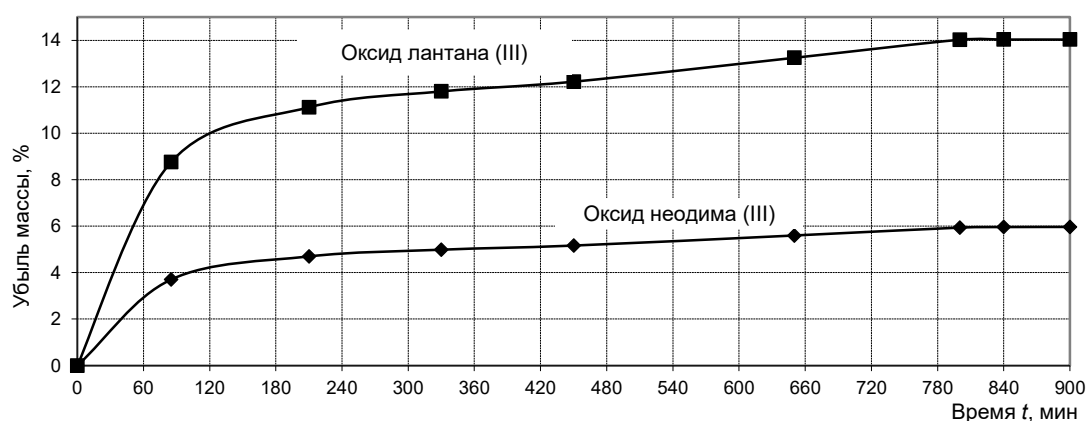


Рис. 2. Пример кинетической кривой процесса обезвреживания исходных образцов Ln₂O₃ и Nd₂O₃

На рис. 3 представлена кинетическая кривая хлорирования оксида неодима и лантана в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl в тигле из оксида бериллия и стеклогуглерода при температуре 700 °С. Установлено, что при пятичасовом хлорировании в стеклогуглеродном тигле

достигается степень хлорирования исходного образца выше 99,9 %, тогда как в тигле из оксида бериллия — около 60 %. Это, вероятно, связано с тем, что выделившийся кислород взаимодействует с углеродом и уходит из системы в виде CO_2 , например, реакции (ΔG для 700 °C):

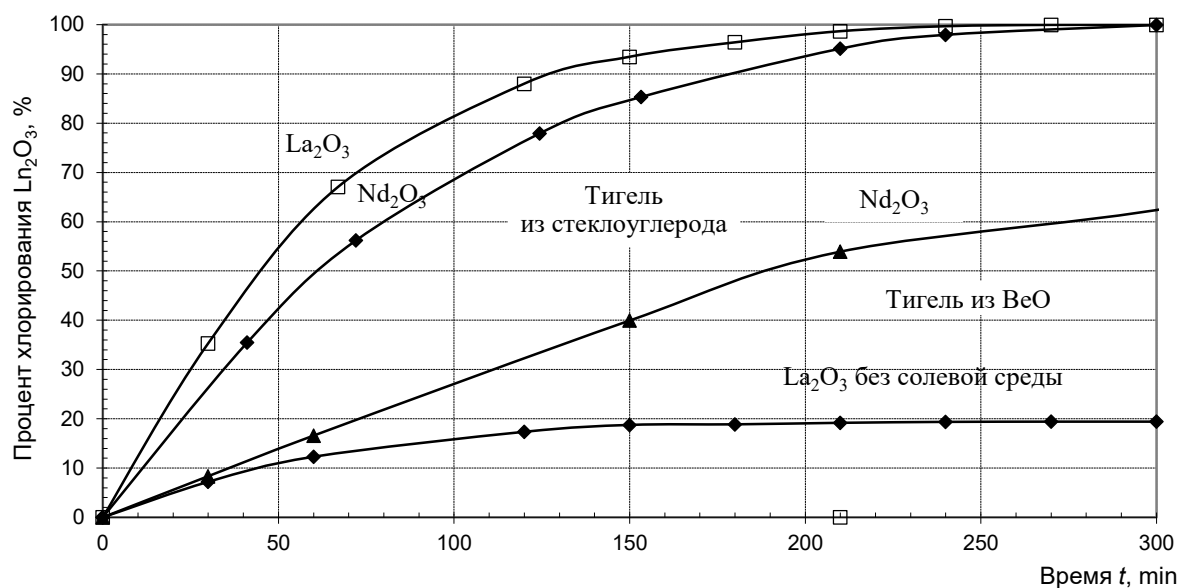


Рис. 3. Зависимость степени хлорирования оксида лантана и неодима в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl от времени при 700 °C

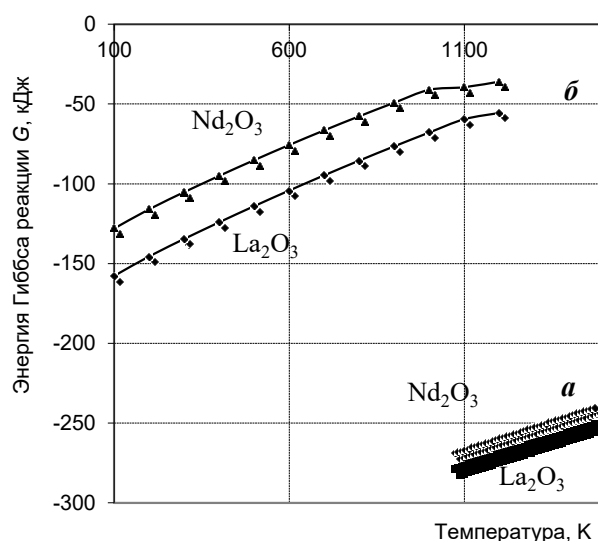


Рис. 4. Термодинамика реакций хлорирования оксида лантана и неодима в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl (a) и без неё (б)

Выводы

Предложен простой способ приготовления разбавленных растворов LnCl_3 в эквимольной расплавленной смеси NaCl-KCl . В ходе синтеза исключён контакт с парами воды и, следовательно, исключено образование оксихлоридов. Продемонстрирована роль среды на протекание реакции хлорирования, а также существенное влияние материала тигля.

Список источников

1. Taylor M. D. Preparation of anhydrous lanthanon halides // Chem. Rev. 1962. Vol. 62, No. 6. P. 503–511.
2. Лаптев Д. М. Физико-химические свойства хлоридов лантаноидов и их взаимодействие в системах $\text{LnCl}_3\text{-LnCl}_2$: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04. Новокузнецк, 1996. 394 с.
3. Колобов А. Ю., Потапов А. М., Хохлов В. А. Хлорирование оксидов неодима и лантана газообразным хлором в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl // Демидовские чтения на Урале: тез. докл. Екатеринбург, 2006. С. 167–168.
4. Волкович В. А., Медведев Е. О., Васин Б. Д., Данилов Д. А. Спектроскопическое исследование процессов хлорирования оксидов лантаноидов в расплавах хлоридов щелочных металлов // Расплавы. 2006. № 5. С. 21–28.
5. Якимов С. М. Хлорирование оксидов и образование фосфатов редкоземельных элементов в расплавах на основе 3LiCl-2KCl , NaCl-KCl , NaCl-2CsCl : дис. ... канд. хим. наук: 05.17.02. Екатеринбург, 2016. 158 с.
6. Chlorine solutions in molten alkali chlorides / A. Kolobov [et al.] // Z. Naturforsch. 2007. Vol. 62a. No. 3–4. P. 205–212.
7. Bagri P., Bastos T., Simpson M. F. Electrochemical methods for determination of activity coefficients of lanthanides in molten salts // ECS Transactions. 2016. Vol. 75, No. 15. P. 489–495.
8. Novoselova A. V., Smolenskii V. V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts // Radiochemistry. 2013. Vol. 55, No. 3. P. 243–256.

References

1. Taylor M. D. Preparation of anhydrous lanthanon halides. Chemical Reviews. 1962. Vol. 62, No. 6. P. 503–511.
2. Laptev D. M. *Fiziko-himicheskie svoystva hloridov lantanoidov i ih vzaimodejstvie v sistemah $\text{LnCl}_3\text{-LnCl}_2$. Diss. dokt. him. nauk.* [Physico-chemical properties of lanthanide chlorides and their interaction in $\text{LnCl}_3\text{-LnCl}_2$ systems. Dr. Sci. (Chemistry) diss.]. Novokuznetsk, 1996, 394 p.
3. Kolobov A. Yu., Potapov A. M., Khokhlov V. A. Hlorirovanie oksidov neodima i lantana gazoobraznym hlorom v srede rasplavlennoj ekvimol'noj smesi NaCl-KCl [Chlorination of neodymium and lanthanum oxides with chlorine gas in a molten equimolar mixture NaCl-KCl]. *Demidovskie chteniya na Urale* [Demidov readings in the Urals]. Yekaterinburg, 2006, pp. 167–168.
4. Volkovich B. A., Medvedev E. O., Vasin B. D., Danilov D. A. Spektroskopicheskoe issledovanie processov hlorirovaniya oksidov lantanoidov v rasplavah hloridov shchelochnyh metallov [Spectroscopic investigation of the chlorination of lanthanide oxides in alkali metal chloride melts]. *Rasplavy* [Melts], 2006, No. 5, pp. 21–28. (In Russ.).
5. Yakimov S. M. *Hlorirovanie oksidov i obrazovanie fosfatov redkozemel'nyh elementov v rasplavah na osnove 3LiCl-2KCl , NaCl-KCl , NaCl-2CsCl . Diss. kand. him. Nauk.* [Chlorination of oxides and formation of phosphates of rare earth elements in melts based on 3LiCl-2KCl , NaCl-KCl , NaCl-2CsCl . PhD (Chemistry) diss.]. Yekaterinburg, 2016, 158 p.
6. Kolobov A., Khokhlov V., Potapov A., Kochedykov V. Chlorine solutions in molten alkali chlorides. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 2007. Vol. 62a, No. 3–4, pp. 205–212.
7. Bagri P., Bastos T., Simpson M. F. Electrochemical methods for determination of activity coefficients of lanthanides in molten salts. *ECS Transactions*. 2016. Vol. 75, No. 15, pp. 489–495.
8. Novoselova A. V., Smolenskii V. V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts. *Radiochemistry*. 2013, Vol. 55, No. 3, pp. 243–256.

Информация об авторах

А. Ю. Колобов — кандидат технических наук, начальник лаборатории;
А. М. Потапов — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник;
В. А. Хохлов — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. Yu. Kolobov — PhD (Chemistry), Head of the laboratory;
A. M. Potapov — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher;
V. A. Khokhlov — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.