

УДК [546.311'131:546.832'131]:544.623

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{HfCl}_4$

© 2025 А. Б. Салюлев*, А. М. Потапов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

* E-mail: salyulev@ihte.ru

Поступила в редакцию 11.11.2024

После доработки 06.12.2024

Принята к публикации 16.12.2024

Электропроводность является одним из наиболее важных свойств, которые нужно знать для грамотной организации электролитических процессов, протекающих в солевых расплавах, в частности, при получении и рафинировании металлического гафния и его отделения от циркония. В настоящей работе нами впервые измерена электропроводность расплавленных смесей HfCl_4 с легкоплавким растворителем $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}$, который дает возможность значительно (на сотни градусов) понизить температуру проведения технологических процессов. Также впервые построена линия ликвидуса данной псевдобинарной системы при концентрациях HfCl_4 до 30 мол. %. Для измерения электропроводности использовали кварцевую ячейку капиллярного типа специальной конструкции с постоянной в пределах 95.2–91.9 см^{-1} и высокочистые хлориды. Сопротивление расплавленных смесей в интервалах концентраций 0–30 мол. % HfCl_4 и температур 780–1063 К фиксировали с помощью моста переменного тока Р-5058 на частоте 10 кГц, температуру расплава – Pt/Pt-Rh термопарой. Найдено, что электропроводность расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{HfCl}_4$ возрастает при увеличении температуры в пределах от 0.86 до 2.08 См/см. Это происходит в результате повышения подвижности ионов (простых и комплексных) и снижения вязкости расплава. При увеличении концентрации HfCl_4 электропроводность уменьшается. В том же направлении в расплавах возрастает концентрация относительно мало подвижных комплексных группировок HfCl_6^{2-} , содержащих 6 анионов хлора, прочно связанных с четырехзарядным металлом. Концентрация основных носителей тока: Li^+ , K^+ и особенно подвижных анионов Cl^- при этом все более понижается, что и приводит к уменьшению электропроводности расплава. В исследованных нами ранее расплавленных смесях $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{ZrCl}_4$ при повышении концентрации тетрахлорида электропроводность снижается меньше, что свидетельствует о меньшей прочности комплексов ZrCl_6^{2-} по сравнению с HfCl_6^{2-} .

Ключевые слова: электропроводность, расплавленные смеси, эвтектика $\text{LiCl}-\text{KCl}$, HfCl_4

DOI: 10.31857/S0235010625010037

ВВЕДЕНИЕ

Электропроводность является одним из наиболее важных свойств, которые нужно знать для грамотной организации электролитических процессов, протекающих в солевых расплавах, в частности, при получении и рафинировании металлического гафния

и его отделения от циркония. Разделение циркония и гафния особенно важно, поскольку они имеют очень разные сечения захвата тепловых нейтронов: Zr — ~0.18 барн, Hf — 115 барн и оба используются в атомной технике: первый — как конструкционный материал, второй — для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов [1–9]. В то же время в природе (в циркониевых рудах) гафний всегда сопутствует цирконию [1–4].

Тетрахлориды циркония и гафния являются высоко реакционноспособными легколетучими веществами, а их растворы в расплавленных хлоридах щелочных металлов в широких интервалах температур и концентраций имеют повышенные (иногда значительно превышающие атмосферное) давления насыщенных паров, что осложняет их исследование и технологическое применение [1–16]. Использование в качестве растворителя легкоплавкой расплавленной эвтектики LiCl—KCl имеет определенные преимущества, поскольку дает возможность значительно (на сотни градусов) понизить температуру проведения технологических процессов и уменьшить давление паров указанных тетрахлоридов над расплавами.

Ранее в серии экспериментальных работ нами была измерена электропроводность растворов ZrCl₄ в расплавах различных щелочных хлоридов LiCl, NaCl, (Na—K)Cl, KCl, CsCl, а HfCl₄ в KCl [10–13]. Последней нами была измерена электропроводность растворов ZrCl₄ в расплаве эвтектической смеси LiCl—KCl [16]. В настоящей работе впервые измерена электропроводность HfCl₄ в этом легкоплавком растворителе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кварцевую ячейку капиллярного типа специальной конструкции [10, 17] с постоянной в пределах от 95.2 до 91.9 см⁻¹ и высокочистые хлориды. Сопротивление расплавленных смесей в интервалах концентраций 0–30 мол. % HfCl₄ и температур от 780 до 1063 К фиксировали с помощью моста переменного тока Р-5058 на частоте 10 кГц, температуру расплава — Pt/Pt-Rh термопарой. Подробное описание конструкции кондуктометрической ячейки, методик проведения измерений и подготовки солей даны в работах [10, 11, 16–19], поэтому ниже приводится только их краткое описание.

Безводные хлориды лития (> 99.2%) и калия (99.8%) компании Вектон (Россия), дополнительные осущенные нами, подвергали двойной зонной перекристаллизации [18]. Затем очищенные препараты солей совместно сплавляли в соотношении 58.8 мол. % LiCl — 41.2 мол. % KCl в атмосфере сухого аргона (99.999% Ar, H₂O ≤ 1 ppm, O₂ ≤ 2 ppm).

Коммерческий HfCl₄ (98%) компании «РедкийМеталлРФ» (Россия) три раза сублимировали: сначала два раза в вакууме, а затем в атмосфере чистого гелия.

Свежеприготовленные соли LiCl—KCl и HfCl₄, взятые в необходимых пропорциях, сплавляли в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах [10, 11, 16]. Все операции с солями и плавами (взвешивание, загрузка в ампулы и кондуктометрические ячейки) проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона с содержанием воды ≤ 1 ppm.

Электропроводность расплавленных смесей с заданными концентрациями HfCl₄ определяли с использованием кварцевой кондуктометрической ячейки капилляр-

ного типа (внутренний диаметр капилляра примерно 1.5 мм, длина ~ 20 мм) с платиновыми электродами в атмосфере сухого аргона [10, 17]. Конструкция экспериментальной ячейки, имеющая специальное уплотнение вокруг электродов [17], позволяла свести к минимуму (не более 1–2%) изменение состава расплавленной смеси при селективном испарении легколетучего тетрахлорида [10], что было подтверждено данными химического анализа плавов солей до и после окончания экспериментов. Согласно нашим оценкам и с учетом данных работы [15], давление насыщенных паров над расплавленными смесями $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$ в условиях проведения наших опытов не превышало 1 атм. Прямых экспериментальных сведений по давлению насыщенных паров расплавов $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$ в литературе нет.

Ячейки с загруженными солевыми плавами нагревали в электропечи, снабженной массивным электрическим блоком, с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3. Температуру расплава изменяли со скоростью ~1 К/мин. Ее измеряли Pt–PtRh (10% Rh) термопарой с точностью ±1 К. Калибровку измерительных ячеек проводили по расплаву эвтектики LiCl–KCl с использованием данных по ее электропроводности [19–22]. Погрешность измерения температуры в ходе проведения наших опытов была менее 0.3%, а полная погрешность определения электропроводности не превышала 2% [16, 17, 19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе измерена электропроводность расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$ четырех различных составов, выбранных приблизительно такими же, как у расплавов $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{ZrCl}_4$ [16]. Последняя система была исследована нами ранее [16] с более частыми (примерно в 2 раза) шагами изменения концентраций. Политермы электропроводности смесей с одинаковыми содержаниями тетрахлоридов гафния и циркония в эвтектике LiCl–KCl, полученные в широких интервалах температур, сопоставлены на рис. 1.

Высокотемпературные гладкие участки политерм на этом рисунке соответствуют электропроводности гомогенных расплавленных смесей. У гафнийсодержащих расплавов в условиях наших измерений она изменяется в пределах от 0.86 до 2.08 См/см. Скорость прироста удельной электропроводности всех расплавленных смесей при повышении температуры постепенно незначительно замедляется. Изменение электропроводности с температурой с хорошей точностью (с коэффициентом детерминации $R^2 \geq 0.998$) было аппроксимировано уравнениями вида:

$$\kappa = A + B \cdot T + C \cdot T^2, \quad (1)$$

в которых κ – удельная электропроводность, См/см; T – абсолютная температура, К; A, B, C – эмпирические коэффициенты.

Значения коэффициентов A, B, C приведены в табл. 1.

Величины электропроводности гомогенных расплавов, содержащих ZrCl_4 и HfCl_4 с одинаковой концентрацией, очень близки (рис. 1). Однако величины электропроводности у гафнийсодержащих расплавов во всех случаях немного ниже.

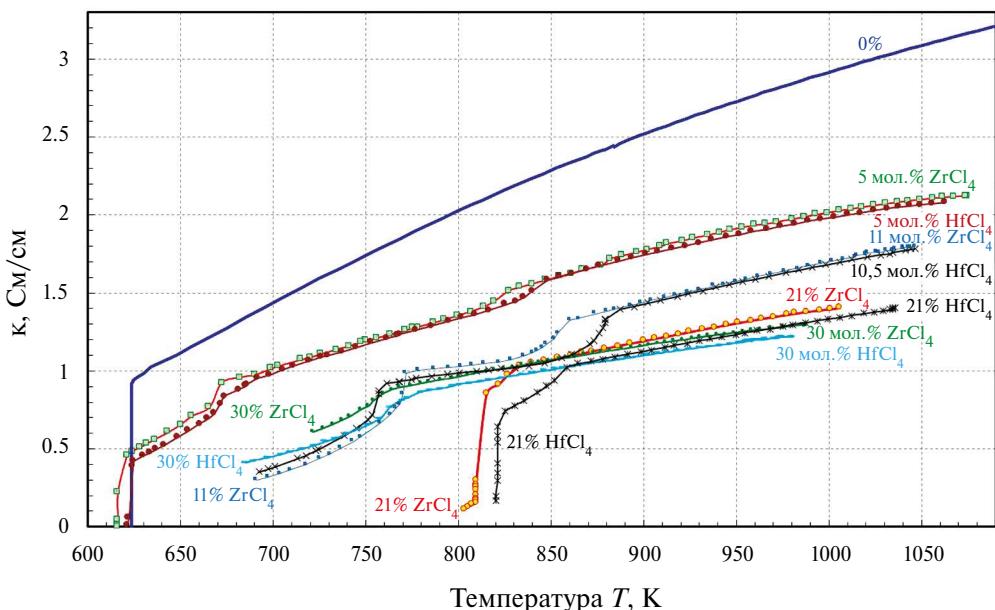


Рис. 1. Электропроводность расплавленных и гетерогенных (расплав + твердая фаза) смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{спл.}}-\text{HfCl}_4$ и $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{спл.}}-\text{ZrCl}_4$ [16].

Изломы или перегибы, наблюдавшиеся на политермах (рис. 1) для расплавленных смесей при их охлаждении, после которых наблюдается более быстрое снижение электропроводности, соответствуют температурам начала выделения твердых фаз. Первые (самые высокотемпературные из них) соответствуют температурам ликвидуса.

Построенные нами линии ликвидуса псевдобинарных систем $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{спл.}}-\text{HfCl}_4$ и, для сопоставления, $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{спл.}}-\text{ZrCl}_4$ [16], при концентрациях тетрахлоридов вплоть до 30 мол. %, показаны на рис. 2. Линии ликвидуса в рассматриваемых родственных солевых системах очень похожи, однако, в системе $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{спл.}}-\text{HfCl}_4$ темпе-

Таблица 1. Коэффициенты уравнений температурной зависимости удельной электропроводности гомогенных расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{спл.}}-\text{HfCl}_4$

$[\text{HfCl}_4]$, мол. %	T , К	$\chi = A + BT + CT^2$, $\text{См}/\text{см}$		
		$-A$	$B \cdot 10^3$	$-C \cdot 10^6$
5.0	848–1063	4.442	10.900	4.482
10.5	887–1046	3.461	8.024	2.880
21.0	858–1036	2.476	5.741	1.932
30.0	779–980	2.050	5.295	1.996

T – абсолютная температура, К; A , B , C – эмпирические коэффициенты.

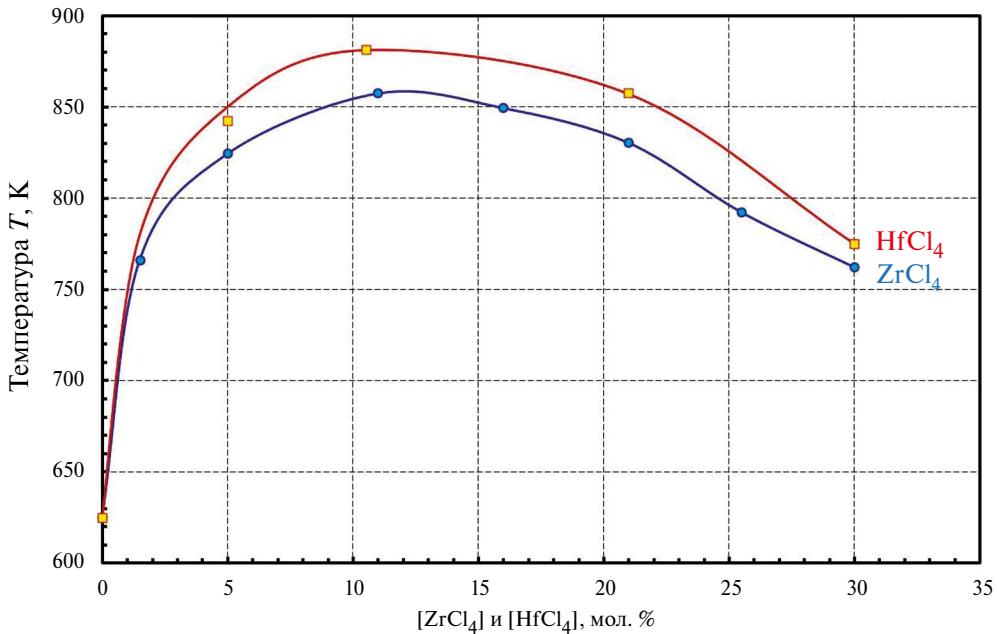


Рис. 2. Линии ликвидуса квазибинарных систем $(LiCl-KCl)_{\text{эвт.}}-HfCl_4$ и $(LiCl-KCl)_{\text{эвт.}}-ZrCl_4$ [16].

ратуры ликвидуса выше на 15–25 К, как это можно видеть на рисунке. Численные величины температур ликвидуса приведены в табл. 2.

Ранее в работе [16] нам удалось, как это уже отмечалось, существенно расширить имеющиеся сведения [23] о проделах растворимости $ZrCl_4$ в эвтектической смеси хлоридов лития и калия в сторону более высоких концентраций тетрахлорида. Сведений же по растворимости $HfCl_4$ в расплавленной эвтектике $LiCl-KCl$ или по диаграмме плавкости данной системы в литературе не обнаружено.

На рис. 3 сопоставлены изотермы электропроводности расплавов двух родственных солевых систем: $(LiCl-KCl)_{\text{эвт.}}-ZrCl_4$ [16] и $(LiCl-KCl)_{\text{эвт.}}-HfCl_4$ при 1023, 973, 923, 873 и 823 К. В обеих расплавленных системах удельная электропроводность при повышении концентрации тетрахлорида уменьшается, а скорость ее снижения постепенно замедляется.

Известно, что индивидуальные тетрахлориды гафния и циркония образуют молекулярные расплавы [24,25] с высоким давлением паров (десятки атмосфер)

Таблица 2. Температуры ликвидуса квазибинарной системы $(LiCl-KCl)_{\text{эвт.}}-HfCl_4$

$[HfCl_4]$, мол. %	T , К	$[HfCl_4]$, мол. %	T , К	$[HfCl_4]$, мол. %	T , К
0	624.5 [22]	10.5	881	30	775
5	842.0	21.0	857	—	—

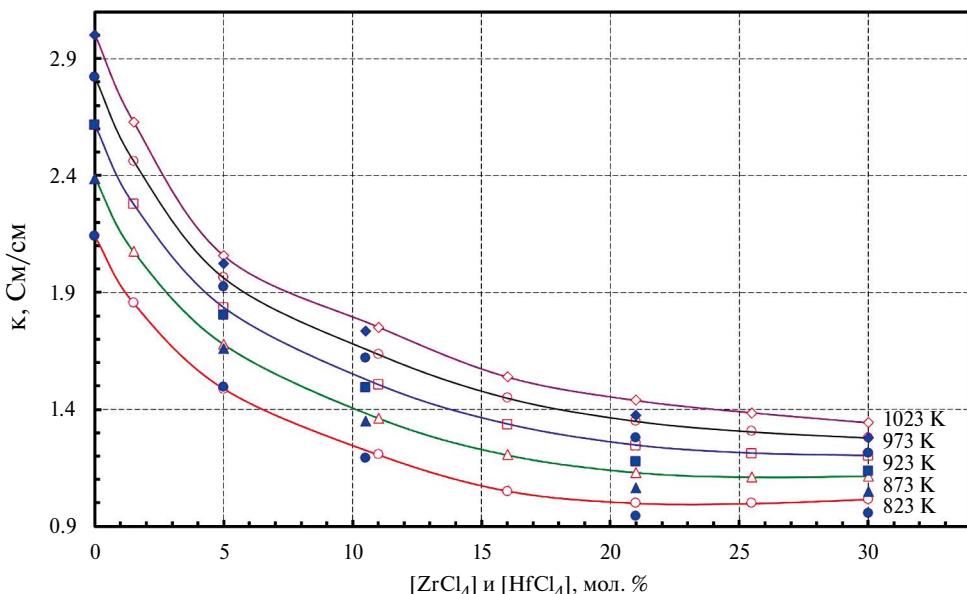


Рис. 3. Изотермы удельной электропроводности расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$ (темные точки) и $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{ZrCl}_4$ (светлые точки) [16].

и очень низкой электропроводностью ($1 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-6}$ См/см) [26]. Однако в среде расплавленной эвтектики $\text{LiCl}-\text{KCl}$ [27,28] они ионизируются, образуя прочные комплексные анионы ZrCl_6^{2-} и HfCl_6^{2-} [5–7,29–31] и расплавленные смеси с высокой электропроводностью (0.86–2.80 См/см в изученных диапазонах температур и концентраций, по нашим данным). По мере повышения концентрации соответствующего тетрахлорида в расплаве пропорционально увеличивается и концентрация относительно малоподвижных комплексных анионных группировок ZrCl_6^{2-} и HfCl_6^{2-} , содержащих по 6 ионов хлора, сильно связанных с катионом четырехвалентного металла. Это приводит к уменьшению концентрации основных носителей тока – Li^+ , K^+ и подвижных ионов Cl^- . В результате электропроводность расплавленных смесей должна снижаться, что и наблюдается экспериментально (рис. 3).

При повышении температуры электропроводность расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$ и $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{ZrCl}_4$ возрастает в результате увеличения подвижности ионов (простых и комплексных) и снижении вязкости расплава.

При сопоставлении политетрм и изотерм электропроводности гомогенных расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{ZrCl}_4$ и $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$ видно (рис. 1, 3), что величины электропроводности и характер ее изменения с температурой или концентрацией в обеих системах очень близки. Однако относительное уменьшение электропроводности при повышении концентрации тетрахлорида в расплавленных смесях проявляется несколько больше в случае HfCl_4 , что указывает на более сильное комплексообразование в данной расплавленной системе. Отметим, что качественно аналогичную картину мы уже наблюдали ранее [10] при сопоставлении электропроводности расплавленных смесей $\text{KCl}-\text{ZrCl}_4$ и $\text{KCl}-\text{HfCl}_4$. В системе с HfCl_4 величины электропроводности расплава ниже. Эти экспериментальные

результаты вполне объяснимы сравнением ионных радиусов этих элементов. Принимая КЧ = 6, ионный радиус Zr^{4+} равен 0.072 нм и 0.071 нм у Hf^{4+} [32]. Это дает различие ионных потенциалов на 1.4 % и обуславливает хоть немного, но большую прочность гафниевых комплексов и немного меньшую электропроводность содержащих его расплавов. Это также согласуется с известной общей тенденцией образования тетрахлоридом гафния немного более прочных хлорокомплексов в безводных системах по сравнению с $ZrCl_4$ [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием ячейки капиллярного типа специальной конструкции впервые измерена электропроводность расплавленных смесей $HfCl_4$ с легкоплавким растворителем $(LiCl-KCl)_{\text{эвт.}}$ в интервалах концентраций 0–30 мол. % $HfCl_4$ и температур 780–1063 К. Также впервые построена линия ликвидуса данной псевдобинарной системы при концентрациях $HfCl_4$ до 30 мол. %.

Найдено, что электропроводность расплавленных смесей $(LiCl-KCl)_{\text{эвт.}} - HfCl_4$ возрастает при увеличении температуры в пределах от 0.86 до 2.08 См/см в результате повышения подвижности ионов (простых и комплексных) и снижения вязкости расплава. При увеличении концентрации $HfCl_4$ электропроводность уменьшается в результате снижения концентрации основных носителей тока: Li^+ , K^+ и особенно подвижных анионов Cl^- , так же как это наблюдалось нами ранее для расплавов $(LiCl-KCl)_{\text{eut.}} - ZrCl_4$ [16]. Численные данные по электропроводности этих двух родственных расплавленных солевых систем сопоставлены между собой и обсуждены с учетом имеющихся данных по структуре расплавов. Полученные данные можно рекомендовать как исходные данные в способе оценки электропроводности сложных многокомпонентных смесей, описанном в патенте [34].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука, 1966.
2. Металлургия циркония и гафния / Под ред. Л.Г. Нехамкина. М.: Металлургия, 1979.
3. Дробот Д.В., Лысакова Е.И., Резник А.М. Избранные главы химии и технологии редких и рассеянных элементов. Химия и технология циркония и гафния. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013.
4. Шека И.А., Карлышева К.Ф. Химия гафния. Киев: Наукова думка, 1972.
5. Flengas S.N., Pint P. Potential chloride electrolytes for recovering the metals Ti, Zr and Hf by fused salt electrolysis // Canad. Metallurg. Quart. 1969. **8**. № 2. P. 151–166.
6. Flengas S.N., Block-Bolten A. Solubilities of reactive gases in molten salts. In: Advances in molten salt chemistry. Braunstein, G. Mamantov, and G. P. Smith, Eds., New York: Plenum Press, 1973. **2**. P. 27–81.
7. Wei R., Huang Z., Wei T., Wang Z., Jiao S. Review – Preparation of hafnium metal by electrolysis // J. Electrochem. Soc. 2024. **171**. № 2. P. 022501.
8. Li S., Che Y., Song J., Li C., Shu Y., He J., Yang B. Electrochemical studies on the redox behavior of Zr(IV) in the LiCl–KCl eutectic molten salt and separation of Zr and Hf // J. Electrochem. Soc. 2020. **167**. № 2. P. 023502.

9. Панфилов А.В., Коробков А.В., Бузмаков В.В., Терешин В.В., Ившина А.А., Абрамов А.В., Данилов Д.А., Чукин А.В., Половов И.Б. Изучение состава расплава $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$ применительно к экстрактивной ректификации хлоридов циркония и гафния // Расплавы. 2024. № 2. С. 211–222.
10. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of ZrCl_4 solutions in molten LiCl , $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (1:1) and HfCl_4 solutions in molten KCl // Z. Naturforsch. 2022. **77a**. № 10. P. 941–948.
11. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of zirconium tetrachloride solutions in molten sodium, potassium and cesium chlorides // Z. Naturforsch. 2019. **74a**. № 10. P. 925–930.
12. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Redkin A.A. Electrical conductivity of low-temperature $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{ZrCl}_4$ melts // Russ. Metallurgy (Metally) 2014. **2014**. № 8. P. 659–663.
13. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivities of low-temperature $\text{KCl}-\text{ZrCl}_4$ and $\text{CsCl}-\text{ZrCl}_4$ molten mixtures // Z. Naturforsch. 2018. **73a**. № 3. P. 259–263.
14. Zou W., Wu Y., Wang L., Yan G., Ma Z., Zhang J. Preparation and application of a $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$ composite electrolyte // Materials. 2023. **16**. № 6. P. 2270.
15. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of HfCl_4 solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // Electrochim. Acta. 1984. **29**. № 8. P. 1087–1100.
16. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of ZrCl_4 solutions in the molten $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic mixture // Russ. Metallurgy (Metally). 2024. **2024**. № 8. P. 204–210.
17. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Moskalenko N.I. Electrical conductivity of $\text{KAlCl}_4-\text{ZrCl}_4$ molten mixtures // Russ. Metallurgy (Metally). 2017. **2017**. № 2. P. 95–99.
18. Nikolaev A.Yu., Mullabaev A.R., Suzdaltsev A.V., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Purification of alkali-metal chlorides by zone recrystallization for use in pyrochemical processing of spent nuclear fuel // Atomic Energy. 2022. **131**. № 8. P. 195–201.
19. Salyulev A.B., Potapov A.M., Shishkin V.Yu., Khokhlov V.A. Electrical conductivity of quasi-binary $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{eut.}}-\text{CdCl}_2$ melts // Electrochim. Acta. 2015. **182**. № 10. P. 821–826.
20. Van Artsdalen E.R., Yaffe I.S. Electrical conductance and density of molten salt systems: $\text{KCl}-\text{LiCl}$, $\text{KCl}-\text{NaCl}$ and $\text{KCl}-\text{KI}$ // J. Phys. Chem. 1955. **59**. № 2. P. 118–127.
21. Janz G.J., Tomkins R.P.T., Allen C.B., Downey J.R., Jr., Gardner G.L., Krebs U., Singer S.K. Molten salts. Chlorides and mixtures – electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. **4**. № 4. P. 871–1178.
22. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{eut.}}-\text{SrCl}_2$ molten mixtures // J. Chem. Eng. Data. 2021. **66**. № 12. P. 4563–4571.
23. Sakamura Y., Inoue T., Iwai T., Moriyama H. Chlorination of UO_2 , PuO_2 and rare earth oxides using ZrCl_4 in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic melt // J. Nucl. Mater. 2005. **340**. № 1. P. 39–51.
24. Салюлев А.Б., Корнякова И.Д. Спектры комбинационного рассеяния расплавленного и парообразного тетрахлорида циркония // Расплавы. 1994. № 2. С. 60–64.
25. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д. Спектры комбинационного рассеяния твердого, расплавленного и газообразного тетрахлорида гафния // Расплавы. 1995. № 3. С. 58–61.
26. Salyulev A.B., Potapov A.M. Conductivity of some molten chlorides at elevated temperatures II. Electrical conductivity of molten chlorides (InCl_3 , ZrCl_4 , HfCl_4) with negative temperature coefficients // J. Chem. Eng. Data. 2021. **66**. № 1. P. 322–329.
27. Smirnov M.V., Stepanov V.P., Khokhlov V.A. Ionic structure and physicochemical properties of molten halides // Rasplavy. 1988. № 1. P. 51–59.
28. Kirillov S.A., Pavlatou E.A., Papatheodorou G.N. Instantaneous collision complexes in molten alkali halides: Picosecond dynamics from low-frequency Raman data // J. Chem. Phys. 2002. **116**. № 21. P. 9341–9351.

29. Kipouros G.J., Flint J.H., Sadoway D.R. Raman spectroscopic investigation of alkali-metal hexachloro compounds of refractory metals // Inorg. Chem. 1985. **24**. № 23. P. 3881–3884.
30. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Вовкотруб Э.Г. Исследование продуктов взаимодействия $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с хлоридами щелочных металлов и с пентахлоридом фосфора методом спектроскопии КР // Расплавы. 2012. № 5. С. 53–61.
31. Yao B.-L., Liu K., Liu Y.-L., Yuan L.-Y., He H., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Raman and electrochemical study of zirconium in $LiCl-KCl-LiF-ZrCl_4$ // J. Electrochem. Soc. 2018. **165**. № 2. P. D6–D12.
32. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. A **32**. P. 751–767.
33. Чекмарев А.М. Особенности комплексохимического поведения ионов циркония и гафния // Координац. химия. 1981. 7. № 4. С. 819–852.
34. Потапов А.М., Салюлев А.Б. Способ определения электропроводности сложных многокомпонентных смесей расплавленных солей. Патент RU № 2788597. Опубликовано 23.01.2023.

SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN $(LiCl-KCl)_{eut} - HfCl_4$ MIXTURES

A. B. Salyulev*, A. M. Potapov

Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,

Yekaterinburg, Russia

**E-mail: salyulev@ihte.ru*

Electrical conductivity is one of the most important properties that are required for the proper organization of electrolytic processes occurring in molten salts, in particular, during the production and refining of metallic hafnium and its separation from zirconium. In this work, we have measured for the first time the electrical conductivity of molten $HfCl_4$ mixtures with a low-melting solvent $(LiCl-KCl)_{eut}$, which makes it possible to lower significantly (by hundreds of degrees) the temperature of technological processes. The liquidus line of this pseudobinary system has been also constructed for the first time at the $HfCl_4$ concentrations up to 30 mol. %. A specially designed capillary quartz cell with a constant in the range of 95.2–91.9 cm⁻¹ and high-purity chlorides were used to measure the electrical conductivity. The resistances of the molten mixtures in the $HfCl_4$ concentration ranges of 0–30 mol.% and temperatures of 780–1063 K were recorded using an AC bridge P-5058 at a frequency of 10 kHz, and the melt temperature was measured with a Pt/Pt–Rh thermocouple. It was found that the values of electrical conductivity of the molten $(LiCl-KCl)_{eut}$ – $HfCl_4$ mixtures increase as the temperature increases from 0.86 to 2.08 S/cm. This occurs as a result of the increased ion mobility (simple and complex) and decreased melt viscosity. With an increase in the $HfCl_4$ concentration, the electrical conductivity decreases. In the same direction, the concentration of relatively low-mobility complex groups $HfCl_6^{2-}$ containing 6 chlorine anions tightly bound to the tetra-charged metal, increases in the melts. The concentration of the main current carriers, Li^+ , K^+ and especially the mobile Cl^- anions, decreases more and more, which leads to a decrease in the electrical conductivity of the melt. In the molten $(LiCl-KCl)_{eut}$ – $ZrCl_4$ mixtures that we studied earlier, the electrical conductivity decreases less as the tetrachloride concentration increases, which indicates a lower strength of the $ZrCl_6^{2-}$ complexes compared to $HfCl_6^{2-}$.

Keywords: electrical conductivity, molten mixtures, $LiCl-KCl$ eutectic, $HfCl_4$

REFERENCES

1. Morozov I.S. Primenenie khlora v metallurgii redkikh i tsvetnykh metallov [Application of chlorine in metallurgy of rare and non-ferrous metals]. M.: Nauka. 1966. [In Russian]
2. Nekhamkin L.G., Ed. Metalluriya tsirkoniya i gafniya [Metallurgy of zirconium and hafnium]. M.: Metallurgiya. 1979. [In Russian]
3. Drobot D.V., Lysakova E.I., Reznik A.M. Izbrannyye glavy khimii i tekhnologii redkikh i rasseyannykh elementov. Khimiya i tekhnologiya tsirkoniya i gafniya [Selected chapters of chemistry and technology of rare and trace elements. Chemistry and technology of zirconium and hafnium]. M.: MITHT im. M.V. Lomonosov. 2013. [In Russian]
4. Sheka I.A., Karlysheva K.F. Khimiya gafniya [Chemistry of hafnium]. Kyiv: Naukova dumka. 1972. [In Russian]
5. Flengas S.N., Pint P. Potential chloride electrolytes for recovering the metals Ti, Zr and Hf by fused salt electrolysis // Canad. Metallurg. Quart. 1969. **8**. № 2. P. 151–166.
6. Flengas S.N., Block-Bolten A. Solubilities of reactive gases in molten salts. In: Advances in molten salt chemistry. Braunstein, G. Mamantov, and G. P. Smith, Eds., New York: Plenum Press, 1973. P. 27–81.
7. Wei R., Huang Z., Wei T., Wang Z., Jiao S. Review – Preparation of hafnium metal by electrolysis // J. Electrochem. Soc. 2024. **171**. № 2. P. 022501.
8. Li S., Che Y., Song J., Li C., Shu Y., He J., Yang B. Electrochemical studies on the redox behavior of Zr(IV) in the LiCl–KCl eutectic molten salt and separation of Zr and Hf // J. Electrochem. Soc. 2020. **167**. № 2. P. 023502.
9. Panfilov A.V., Korobkov A.V., Buzmakov V.V., Tereshin V.V., Ivshina A.A., Abramov A.V., Danilov D.A., Chukin A.V., Polovov I.B. Izuchenie sostava rasplava KCl–AlCl₃–ZrCl₄–HfCl₄ primenitel'no k ekstraktivnoy rektifikatsii khloridov tsirkoniya i gafniya [Study of the composition of the KCl–AlCl₃–ZrCl₄–HfCl₄ melt in relation to extractive rectification of zirconium and hafnium chlorides] // Rasplavy. 2024. № 2. P. 211–222. [In Russian]
10. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of ZrCl₄ solutions in molten LiCl, NaCl–KCl (1:1) and HfCl₄ solutions in molten KCl // Z. Naturforsch. 2022. **77a**. № 10. P. 941–948.
11. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of zirconium tetrachloride solutions in molten sodium, potassium and cesium chlorides // Z. Naturforsch. 2019. **74a**. № 10. P. 925–930.
12. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Redkin A.A. Electrical conductivity of low-temperature NaCl–KCl–ZrCl₄ melts // Russ. Metallurgy (Metally) 2014. **2014**. № 8. P. 659–663.
13. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivities of low-temperature KCl–ZrCl₄ and CsCl–ZrCl₄ molten mixtures // Z. Naturforsch. 2018. **73a**. № 3. P. 259–263.
14. Zou W., Wu Y., Wang L., Yan G., Ma Z., Zhang J. Preparation and application of a NaCl–KCl–CsCl–Cs₂ZrCl₆ composite electrolyte // Materials. 2023. **16**. № 6. P. 2270.
15. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of HfCl₄ solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // Electrochim. Acta. 1984. **29**. № 8. P. 1087–1100.
16. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of ZrCl₄ solutions in the molten LiCl–KCl eutectic mixture // Russ. Metallurgy (Metally). 2024. **2024**. № 8. P. 204–210.
17. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Moskalenko N.I. Electrical conductivity of KAlCl₄–ZrCl₄ molten mixtures // Russ. Metallurgy (Metally). 2017. **2017**. № 2. P. 95–99.
18. Nikolaev A.Yu., Mullabaev A.R., Sudzaltsev A.V., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Purification of alkali-metal chlorides by zone recrystallization for use in pyrochemical processing of spent nuclear fuel // Atomic Energy. 2022. **131**. № 8. P. 195–201.

19. Salyulev A.B., Potapov A.M., Shishkin V.Yu., Khokhlov V.A. Electrical conductivity of quasi-binary $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{eut.}}-\text{CdCl}_2$ melts // *Electrochim. Acta*. 2015. **182**. № 10. P. 821–826.
20. Van Artsdalen E.R., Yaffe I.S. Electrical conductance and density of molten salt systems: $\text{KCl}-\text{LiCl}$, $\text{KCl}-\text{NaCl}$ and $\text{KCl}-\text{KI}$ // *J. Phys. Chem.* 1955. **59**. № 2. P. 118–127.
21. Janz G.J., Tomkins R.P.T., Allen C.B., Downey J.R., Jr., Gardner G.L., Krebs U., Singer S.K. Molten salts. Chlorides and mixtures – electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1975. **4**. № 4. P. 871–1178.
22. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{eut.}}-\text{SrCl}_2$ molten mixtures // *J. Chem. Eng. Data*. 2021. **66**. № 12. P. 4563–4571.
23. Sakamura Y., Inoue T., Iwai T., Moriyama H. Chlorination of UO_2 , PuO_2 and rare earth oxides using ZrCl_4 in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic melt // *J. Nucl. Mater.* 2005. **340**. № 1. P. 39–51.
24. Salyulev A.B., Kornyakova I.D. Spektry kombinatsionnogo rasseyaniya rasplavlenного i paroobraznogo tetrakhlorida tsirkoniya [Raman spectra of molten and vaporous zirconium tetrachloride] // *Rasplavy*. 1994. № 2. P. 60–64. [In Russian]
25. A.B. Salyulev, Zakiryanova I.D. Spektry kombinatsionnogo rasseyaniya tverdogo, rasplavlenного i gazoobraznogo tetrakhlorida gafniya [Raman spectra of solid, molten and gaseous hafnium tetrachloride] // *Rasplavy*. 1995. № 3. P. 58–61. [In Russian]
26. Salyulev A.B., Potapov A.M. Conductivity of some molten chlorides at elevated temperatures II. Electrical conductivity of molten chlorides (InCl_3 , ZrCl_4 , HfCl_4) with negative temperature coefficients // *J. Chem. Eng. Data*. 2021. **66**. № 1. P. 322–329.
27. Smirnov M.V., Stepanov V.P., Khokhlov V.A. Ionic structure and physicochemical properties of molten halides // *Rasplavy*. 1988. № 1. P. 51–59.
28. Kirillov S.A., Pavlatou E.A., Papatheodorou G.N. Instantaneous collision complexes in molten alkali halides: Picosecond dynamics from low-frequency Raman data // *J. Chem. Phys.* 2002. **116**. № 21. P. 9341–9351.
29. Kipouros G.J., Flint J.H., Sadoway D.R. Raman spectroscopic investigation of alkali-metal hexachloro compounds of refractory metals // *Inorg. Chem.* 1985. **24**. № 23. P. 3881–3884.
30. Salyulev A.B., Zakir'yanova I.D., Vovkotrub E.G. Issledovaniye produktov vzaimodeystviya ZrCl_4 i HfCl_4 s khloridami shchelochnykh metallov i s pentakhloridom fosfora metodom spektroskopii KR [Investigation of reaction products of ZrCl_4 and HfCl_4 with alkali metal chlorides and phosphorus pentachloride by Raman spectroscopy] // *Rasplavy*. 2012. № 5. P. 53–61. [In Russian]
31. Yao B.-L., Liu K., Liu Y.-L., Yuan L.-Y., He H., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Raman and electrochemical study of zirconium in $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{LiF}-\text{ZrCl}_4$ // *J. Electrochem. Soc.* 2018. **165**. № 2. P. D6–D12.
32. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A 32**. P. 751–767.
33. Chekmarev A.M. Osobennosti kompleksokhimicheskogo povedeniya ionov tsirkoniya i gafniya [Features of the complex-chemical behavior of zirconium and hafnium ions] // *Koordinats. khimiya*. 1981. **7**. № 24. P. 819–852. [In Russian]
34. Potapov A.M., Salyulev A.B. Sposob opredeleniya elektroprovodnosti slozhnykh mnogokomponentnykh smesey rasplavlennykh soley [Method for determining the electrical conductivity of complex multicomponent mixtures of molten salts]. Patent RU № 278859. Published 23.01.2023. [In Russian]