

На правах рукописи



Муллабаев Альберт Рафаэлевич

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВАХ LiCl-KCl-Li₂O

Специальность 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита
от коррозии

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург
2022

Работа выполнена в лаборатории радиохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Научный руководитель: **Зайков Юрий Павлович**,
доктор химических наук, профессор, научный
руководитель ФГБУН Института
высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Официальные оппоненты: **Ананьев Алексей Владиленович**,
доктор химических наук, главный научный сотрудник
АО "Высокотехнологического научно-
исследовательского института неорганических
материалов имени академика А.А. Бочвара"

Тленкопачев Мурат Рамазанович,
кандидат химических наук, доцент кафедры
неорганической и физической химии ФГБОУ ВО
Кабардино-Балкарского государственного
университета им. Х.М. Бербекова

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «25» мая 2022 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 24.1.045.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, направить по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне
E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН и на сайте ИВТЭ УрО РАН: http://www.ihte.uran.ru/?page_id=17311

Автореферат разослан «___» апреля 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработки темы исследования

Электролиз расплавов широко применяется в промышленности для получения высокочистых металлов и сплавов. Возможность электрохимического восстановления оксидов металлов в расплавленных солях и радиационная стойкость расплавленных солей вызывают интерес многих исследователей, занимающихся разработкой технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Переход к замкнутому топливному циклу с использованием реакторов на быстрых нейтронах (РБН) с переработкой топлива инновационными электрохимическими методами позволяет вернуть в топливный цикл делящиеся материалы, многократно сократить объемы хранения ОЯТ и высокоактивных отходов.

Операция электрохимического восстановления окисленного ОЯТ является одной из основных стадий переработки топлива в существующих технологических схемах. Электрохимическое восстановление компонентов топлива, как правило, проводят в оксидно-хлоридном расплаве $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$. Процесс электрохимического восстановления оксидов металлов, главным образом основного компонента ОЯТ – оксидов урана, достаточно хорошо изучен, в то время как анодному процессу не уделяется должное внимание. В качестве анодного материала в экспериментальных работах практически всегда используется платина, несмотря на ее высокую стоимость и тот факт, что она не является инертным анодом в расплавах $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$. Анализ литературы по применению платиновых электродов для электрохимического восстановления ОЯТ показал, что мнения разных авторов о процессах, протекающих на платиновом аноде, разнятся. Одни и те же пики на циклических вольтамперограммах относят к протеканию различных анодных процессов. Дороговизна платины и ее безвозвратные потери в процессе электролиза делают ее применение нецелесообразным с экономической и технологической точек зрения. В связи с этим в настоящее время ведется поиск инертных анодных материалов для электролиза оксидно-хлоридного расплава $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$, который, судя по литературным данным, пока не увенчался успехом. Кроме того, физико-химические

свойства системы $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$, так широко используемой для восстановления оксидов металлов, мало изучены.

С практической точки зрения целесообразно снизить рабочую температуру процесса электролиза, так как уменьшение температуры электролита снижает коррозионное воздействие электролита на конструкционные материалы. Добавка хлорида калия в систему $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ позволит снизить температуру процесса электролиза, а также понизить гигроскопичность расплава. Следует отметить, что промышленная технология очистки хлорида лития от кислородсодержащих примесей (H_2O , LiOH , Li_2CO_3) для получения безводного реагента до сих пор не разработана. Присутствие влаги в электролите значительно препятствует процессу восстановления оксидов, а также усиливает коррозионное воздействие электролита на конструкционные материалы.

Таким образом, для успешной реализации технологии электрохимического восстановления оксидов металлов в оксидно-хлоридных расплавах на основе хлорида лития требуется разработка технологии подготовки высокочистого электролита, исследование физико-химических свойств среды и создание инертного анодного материала для электролиза оксидно-хлоридных расплавов.

Цель работы

Целью диссертационной работы является изучение анодных процессов на новых электродных материалах для технологии электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива и определение технологических режимов процесса электролиза и составов рабочих солевых сред.

Основные задачи исследования:

- Разработать методику получения высокочистых хлоридов лития и калия на опытно-промышленной установке зонной плавки.
- Разработать методику синтеза оксида лития с массовой долей основного вещества 99%.

– Исследовать фазовые равновесия и температурную зависимость растворимости оксида лития в системах $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$, $[\text{LiCl-(10 мол.}\%)\text{KCl}]\text{-Li}_2\text{O}$, $[\text{LiCl-(20 мол.}\%)\text{KCl}]\text{-Li}_2\text{O}$.

– Изучить закономерности анодных процессов на платиновом и керамическом $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ электродах в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ в зависимости от температуры.

– Провести лабораторные испытания керамического анода в процессе гальваностатического электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Получены экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системах $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$, $[\text{LiCl-(10 мол.}\%)\text{KCl}]\text{-Li}_2\text{O}$ и $[\text{LiCl-(20 мол.}\%)\text{KCl}]\text{-Li}_2\text{O}$.

2. Установлено, что растворимость Li_2O в расплавах LiCl линейно снижается при уменьшении температуры и увеличении концентрации KCl в расплаве.

3. Получены систематические данные об электродных процессах, протекающих на платиновом аноде в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$. Выявлен двухстадийный механизм окисления платины до платината лития в анодном процессе и соответствующее двухстадийное восстановление Li_2PtO_3 в катодном процессе. Впервые определены скорости процесса окисления платины при анодных потенциалах, соответствующих пикам тока образования платината лития и кислорода. Установлено, что лимитирующей стадией процесса окисления оксид-ионов на платиновом аноде является диффузия.

4. Методами циклической вольтамперометрии и потенциостатического электролиза впервые проведено систематическое исследование анодных процессов, протекающих на керамическом аноде $\text{NiO-(2,5 мас.}\%)\text{Li}_2\text{O}$, в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$. Установлены диапазоны потенциалов окисления оксид-ионов и электрохимического растворения анодного материала. Установлено, что лимитирующей стадией процесса окисления оксид-ионов является диффузия.

5. Показано, что керамический электрод $\text{NiO-(2,5 мас.}\%)\text{Li}_2\text{O}$ может применяться в качестве инертного анода для электрохимического восстановления ОЯТ в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$.

Практическая значимость работы

1. Установлены оптимальные параметры и режимы очистки хлоридов лития и калия на опытно-промышленной установке зонной плавки. Предложена методика рН-метрического определения кислородсодержащих примесей в высокочистом хлориде лития.

2. Разработана методика синтеза оксида лития с массовой долей основного вещества не менее 99%.

3. Впервые количественно определен выход по току кислорода на платиновом электроде в процессе потенциостатического электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$.

4. Впервые показано, что при электролизе расплава $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ выход кислорода по току на керамическом аноде $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$ составляет 100%. Определены оптимальные режимы работы анода для электрохимического восстановления ОЯТ в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$.

Результаты исследований, полученные в данной диссертационной работе, легли в основу технологии переработки окисленного ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах, разрабатываемой в рамках проектного направления «Прорыв» (Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»).

Методология и методы исследования

Процедура разработки методик получения высокочистых LiCl , KCl и синтеза Li_2O требует определение химического состава реагентов на всех этапах работы. Для определения компонентного и элементного состава проб исследуемых объектов использовали комплекс современных методов анализа: масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр NexIon 2000, Perkin Elmer, США), атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр Optima 4300 DV, Perkin Elmer, США), рентгеновскую дифракцию (дифрактометр Miniflex 600, Rigaku, Япония), рН-метрию (иономер рХ-150 МИ, ООО «Измерительная техника», РФ) и кислотно-основное титрование.

Для снижения рабочей температуры электролита $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$, в него вводили добавки хлорида калия. В связи с чем возникла необходимость изучить фазовые равновесия и растворимость Li_2O расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$. Исследование фазовых

равновесий в системах LiCl-KCl-Li₂O проводили методами термического анализа (измерение температуры расплава в процессе охлаждения, дифференциально-сканирующая калориметрия (прибор STA 449 F1, Jupiter, NETZSCH, Германия) и изотермического насыщения. Определение величин растворимости оксида лития проводили методом изотермического насыщения с фильтрованием проб жидкого расплава.

Электродные процессы, протекающие на платине и керамическом аноде NiO-Li₂O в расплавах LiCl-KCl-Li₂O, изучали методами циклической вольтамперометрии, стационарных поляризационных кривых, потенциостатического и гальваностатического электролиза (потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT-302N, Metrohm, Нидерланды) с непрерывным анализом газовой фазы на содержание молекулярного кислорода (Zirconia-M, ООО «Исследовательские Технологии», РФ).

Анализ поверхности керамического электрода NiO-Li₂O после длительных электролизных испытаний в расплаве LiCl-KCl-Li₂O проводили методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп MIRA 3 LMU, TESCAN, Чехия).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования влияния технологических параметров на качество очистки хлоридов лития и калия методом зонной плавки.
2. Результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в системах LiCl-Li₂O, [LiCl-(10 мол.%)KCl]-Li₂O, [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li₂O и температурной зависимости растворимости оксида лития в исследованных системах.
3. Закономерности кинетики анодных процессов на платине и керамическом аноде NiO-Li₂O в расплавах [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li₂O.
4. Результаты электролизных испытаний керамического анода NiO-Li₂O в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li₂O.

Личный вклад автора

Состоит в участии в постановке задач и непосредственном проведении экспериментов, разработке методик количественного анализа, выполнении

химических и масс-спектрального элементного анализов, анализе и обобщении полученных результатов, их научно-теоретическом обосновании, подготовке научных публикаций.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена систематическими исследованиями с использованием современных приборов и средств измерений, информативных методов электрохимического анализа, а также комплексным подходом к инструментальным методам физико-химического анализа и использованием в работе аттестованных стандартных образцов. Исследования проводили в аргоновых перчаточных боксах с высокочистой атмосферой аргона ($H_2O < 1 \text{ ppm}$, $O_2 < 10 \text{ ppm}$) с использованием реагентов высокой степени чистоты.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы представлены на первой Международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017), Межотраслевой научно-технической конференции «Реакторные материалы атомной энергетики» (Сочи, 2018), Autumn Annual Conference of Korean Radioactive Waste Society (KRS-2018, Daejeon, Republic of Korea, 2018), XLII Международной научно-практической конференции «Advances in Science and Technology» (Москва, 2022).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 10 печатных работах, в том числе в 5 статьях в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science и рецензируемых журналах из Перечня ВАК, 4 публикациях в материалах конференции, а также 1 патенте РФ на изобретение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе представлены результаты исследований по разработке методики получения высокочистых хлоридов лития и калия на опытно-промышленной установке очистки солей. Подробно описана разработанная нами методика синтеза Li_2O с массовой долей основного вещества не менее 99%.

Установлено, что для получения LiCl и KCl высокой степени чистоты очистку следует проводить в три этапа. На первом этапе, путем нагрева солей под вакуумом до температуры плавления, необходимо удалять адсорбированную влагу и кристаллогидратную воду. На втором этапе расплав солей необходимо обрабатывать осушенным воздухом для удаления углеродной пены, образующейся в результате термического разложения примесей органических веществ, содержащихся в исходных солях. Финальный этап – очистка переплавленных солей методом зонной плавки. Оптимальные режимы очистки солей устанавливали варьированием скорости движения нагревателя узла зонной плавки, количеством циклов очистки и химическим анализом проб солей на всех этапах очистки.

Показано, что увеличение скорости движения нагревателя установки зонной плавки от 2 до 6 см/ч приводит к ухудшению качества получаемого LiCl . При двух циклах зонной плавки массовая доля примесей уменьшается в два раза, по сравнению с одним циклом, при этом концентрация кислородсодержащих примесей (Li_2O , LiOH , Li_2CO_3) не изменяется. На основании экспериментальных исследований для получения высокочистых LiCl и KCl была подобрана скорость движения нагревателя установки зонной плавки, равная 3 см/ч, при одном цикле зонной плавки. В результате испытаний было произведено более 100 кг LiCl с массовой долей основного вещества 99,80 мас.% и выходом чистой соли более 75%.

В таблице 1 приведен состав LiCl на всех стадиях очистки. Основным критерием качества LiCl является показатель pH водного раствора соли, который для плавленной соли составлял 8,3-9,0, а для соли, очищенной зонной плавкой – 6,7-6,8.

Показатель pH растворов очищенной соли указывает на отсутствие таких кислородсодержащих примесей, как Li_2O , LiOH и Li_2CO_3 . На эффективность очистки LiCl методом зонной плавки указывают результаты анализа хвостовой части соли после очистки.

Предложена методика количественной оценки содержания кислородсодержащих примесей в очищенном LiCl методом pH-метрии. Метод pH-метрического определения кислородсодержащих примесей в LiCl основан на измерении pH раствора пробы ($20 \text{ г/дм}^3 \text{ LiCl}$) и сравнении pH анализируемого раствора с эталонными растворами LiCl с известным содержанием Li_2O .

Таблица 1 – Состав LiCl (FMS, Великобритания) на всех стадиях очистки

Определяемый параметр	Исходный	После сушки	Плавленный	После зонной плавки	Хвостовая часть
Ba, мас. %	0,0004	0,0007	0,0006	$\leq 0,0001$	0,0040
Ca, мас. %	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003	0,0021
Cs, мас. %	0,002	0,002	0,002	$\leq 0,001$	0,005
Fe, мас. %	0,0009	0,0007	0,0007	0,0003	0,0009
K, мас. %	0,20	0,21	0,21	0,04	0,45
Mg, мас. %	0,0002	0,0003	$< 0,0001$	$< 0,0001$	0,0003
Na, мас. %	0,15	0,15	0,15	0,09	0,35
Ni, мас. %	0,0005	0,0005	0,0003	0,0002	0,0012
S, мас. %	0,0005	0,0003	0,0003	$\leq 0,0001$	0,0008
Si, мас. %	0,0006	0,0006	0,0005	0,0003	0,0013
LiOH, мас. %	*	*	0,005	*	0,056
Li_2CO_3 , мас. %	*	*	0,008	*	0,013
H_2O , мас. %	0,45	**	**	**	**
Сумма контролируемых примесей, мас. %	$\leq 0,8056$	$\leq 0,3646$	$\leq 0,3770$	$\leq 0,1325$	$\leq 0,8848$
pH раствора соли ($20,0 \text{ г/дм}^3$)	7,20	7,43	8,33	6,75	10,50
Примечание – pH дистиллированной воды без CO_2 – 6,90; * – не обнаружен; ** – не определяли.					

Для очистки KCl проводили один цикл зонной очистки при скорости движения нагревателя 3 см/ч. Как видно из результатов (таблица 2), KCl марки «х.ч.» представляет из себя чистый реактив. Основной примесью является натрий, который хорошо удаляется из очищаемой соли в процессе зонной плавки. Очистка KCl методом зонной плавки позволяет получать KCl чистотой 99,98 мас. %

Таблица 2 – Состав KCl на разных этапах очистки

Определяемый параметр	Исходный	Плавленный	После зонной плавки	Хвостовая часть
Ba, мас. %	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0001
Ca, мас. %	0,0006	0,0006	0,0001	0,0033
Cs, мас. %	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Fe, мас. %	0,0001	0,0002	0,0001	0,0002
Li, мас. %	0,0001	0,0006	0,0001	0,0086
Mg, мас. %	0,0003	0,0003	0,0002	0,0009
Na, мас. %	0,0517	0,0589	0,0165	0,155
Ni, мас. %	<0,0001	<0,0001	0,0001	0,0015
Pb, мас. %	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0001
S, мас. %	0,0003	0,0002	0,0005	0,0002
Si, мас. %	0,0020	0,0024	0,0015	0,0027
Sr, мас. %	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
KOH, мас. %	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Сумма контролируемых примесей, мас. %	≤0,0576	≤0,0657	≤0,0215	≤0,1748

Методика синтеза Li_2O , заключающаяся в термическом разложении LiOH в тиглях из MgO под вакуумом до температуры плавления, с последующей обработкой продукта синтеза водородом для удаления Li_2CO_3 , позволяет получать Li_2O с массовой долей основного вещества не менее 99% и содержанием Li_2CO_3 не более 0,5 мас. %.

Во второй главе приведены результаты исследования фазовых равновесий в системах $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$, $[\text{LiCl-(10 мол. \%)\text{KCl}}-\text{Li}_2\text{O}]$, $[\text{LiCl-(20 мол. \%)\text{KCl}}]-\text{Li}_2\text{O}$ методами термического анализа (измерение температуры расплава в процессе охлаждения, ДСК, изотермическое насыщение расплава оксидом лития). Методом изотермического насыщения расплава с фильтрацией проб расплавов установлено

влияние температуры и концентрации KCl на растворимость Li_2O в расплавах LiCl-KCl.

Исследования показали, что диаграмма состояния системы LiCl- Li_2O имеет вид фазовой диаграммы с простой эвтектикой (рисунок 1). Эвтектический характер кристаллизации в двойной системе LiCl- Li_2O совпадает с расчетной диаграммой, найденной в литературе, однако полученные значения температуры солидуса оказались существенно меньше. Для двойной системы LiCl- Li_2O линия ликвидуса отвечает фазовому переходу первого рода типа $\text{Ж}+\text{LiCl}_{\text{ТВ}}$. – в доэвтектической области концентраций Li_2O (до 8,5 мол.%) и $\text{Ж}+\text{Li}_2\text{O}_{\text{ТВ}}$. – для заэвтектических составов. Эвтектическое превращение наблюдается при 8,5 мол.%, Li_2O и температуре 561°C .

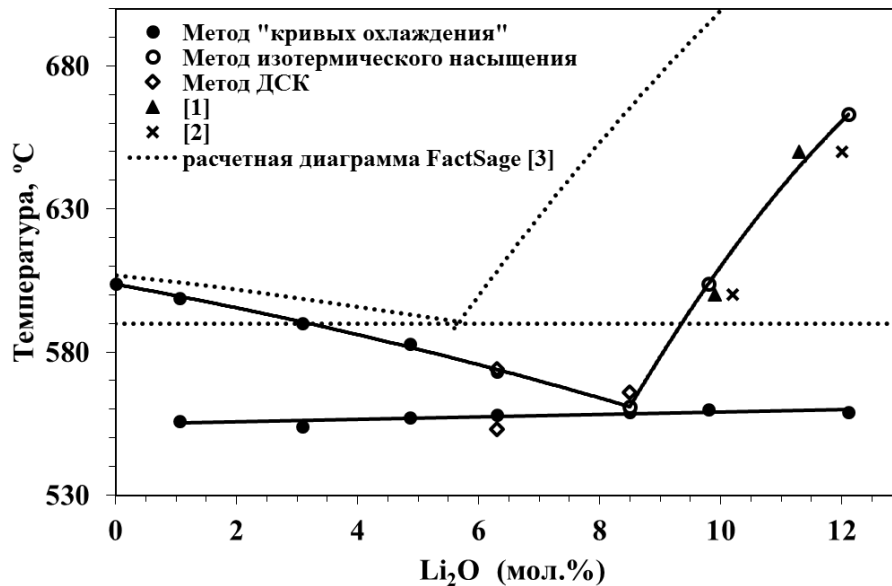


Рисунок 1 – Фрагмент фазовой диаграммы LiCl- Li_2O

В системах $[\text{LiCl}-(10 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$ и $[\text{LiCl}-(20 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$ линия ликвидуса соответствует фазовому переходу типа $\text{Ж}+\text{LiCl}_{\text{ТВ}}$. в доэвтектической области концентраций Li_2O и $\text{Ж}+\text{Li}_2\text{O}_{\text{ТВ}}$. – для заэвтектических составов (рисунок 2). Добавка Li_2O в системы $\text{LiCl}-(10 \text{ мол.}\%)\text{KCl}$ и $[\text{LiCl}-(20 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]$ незначительно снижает температуру ликвидуса доэвтектических составов. После точки эвтектики наблюдается резкий рост температуры ликвидуса. При температуре $346 \pm 3^\circ\text{C}$ в системах $[\text{LiCl}-(10-20 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$ наблюдается фазовое превращение, температура которого не зависит от концентрации Li_2O , вероятно, оно соответствует

эвтектике двойной системы LiCl-KCl, которая наблюдается в диапазоне температур от 348 до 359°C.

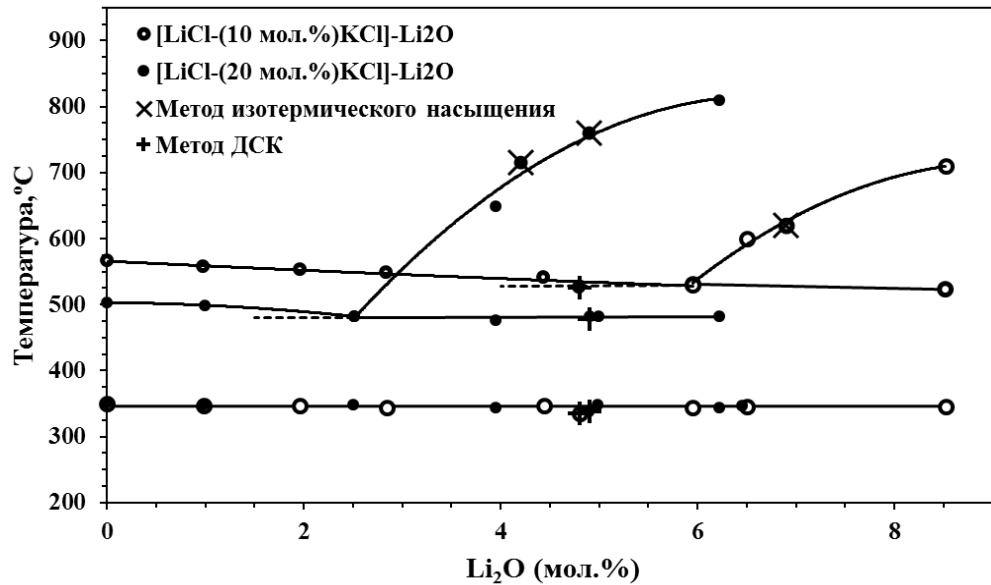


Рисунок 2 – Фрагменты фазовых диаграмм систем [LiCl-(10 мол.%)KCl]-Li₂O и [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li₂O

Показано, что растворимость Li₂O, определённая методом изотермического насыщения и фильтрованием расплава, линейно уменьшается при снижении температуры. Добавка KCl в расплав LiCl существенно снижает растворимость Li₂O.

Зависимость растворимости (s , мол.%) Li₂O в расплавах LiCl-KCl от температуры (°C) описывается следующими уравнениями:

$$1) \text{ Система LiCl: } s(\text{Li}_2\text{O}) = (3,46 \pm 0,07) \cdot 10^{-2} \cdot T - (10,87 \pm 0,41)$$

в диапазоне температур от 560 до 650°C;

$$2) \text{ Система LiCl-(10 мол.%)KCl: } s(\text{Li}_2\text{O}) = (1,55 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \cdot T - (2,67 \pm 0,40)$$

в диапазоне температур от 550 до 650°C;

$$3) \text{ Система LiCl-(20 мол.%)KCl: } s(\text{Li}_2\text{O}) = (1,52 \pm 0,08) \cdot 10^{-2} \cdot T - (4,67 \pm 0,49)$$

в диапазоне температур 550-650°C.

На основании анализа результатов исследования фазовых равновесий в системах LiCl-KCl-Li₂O и растворимости Li₂O в расплавах LiCl-KCl определены составы расплавов, перспективных для использования в качестве электролита для электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива.

Сделан вывод, что при выборе состава расплавленной смеси в качестве электролита, используемого для электрохимического восстановления оксидов металлов, эвтектический солевой расплав (58,2 мол.%)LiCl-(41,8 мол.%)KCl, несмотря на оптимальную с технологической точки зрения температуру плавления (352°C), будет иметь очень низкую, недостаточную для проведения процесса растворимость оксида лития, так как уже добавка 20 мол.% KCl в LiCl снижает растворимость Li₂O практически в 2,2 раза (при 600°C).

На основе полученных результатов для практического применения могут быть использованы расплавы LiCl-Li₂O с добавкой 10-20 мол.% KCl, при этих концентрациях хлорида калия в системе сохраняется достаточно высокая растворимость Li₂O, а рабочую температуру электролита можно снизить на 50-100°C.

В третьей главе выполнен обзор литературы по современным анодным материалам, применяемым для электролиза оксидно-хлоридных расплавов. Сделан вывод о возможности применения керамики NiO-Li₂O в качестве инертного анодного материала для электролиза расплавов LiCl-KCl-Li₂O. Подробно описаны методики экспериментов и изготовления керамического электрода NiO-Li₂O. Методами циклической вольтамперометрии, стационарных поляризационных кривых и потенциостатического электролиза проведены исследования анодных процессов, протекающих на электродах из Pt и NiO-(2,5 мас.%)Li₂O в расплавах [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li₂O. Определены оптимальные диапазоны потенциалов для устойчивой работы анодов в процессе электролиза расплавов LiCl-KCl-Li₂O.

Эксперименты проводили в электрохимической ячейке, собранной по трехэлектродной схеме. В качестве противоэлектрода использовали металлический свинец. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно свинцового электрода, калиброванного относительно потенциала пары Li⁺/Li. *Все потенциалы в данной работе приведены относительно пары Li⁺/Li.*

Поляризационными измерениями в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl было установлено, что платина окисляется с образованием ионов Pt²⁺ при потенциале 3,08 В при 650°C и 3,14 В при 550°C по реакции:



Электрохимическое разложение материала электрода NiO-(2,5 мас.%)Li₂O протекает при потенциалах положительнее 3,1 В и связано с окислением Li₂O, входящего в состав анода:



При более положительных потенциалах возможно электрохимическое окисление NiO до O₂ и ионов Ni²⁺:



Потенциал растворения электрода NiO-Li₂O согласно экспериментальным данным положительнее на 100 мВ, чем потенциал растворения Pt, что несомненно является преимуществом оксидного анодного материала.

Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt электроде в расплавах LiCl-(20 мол.%)KCl-(1,6 мол.%)Li₂O при температурах 650 и 550°C, показаны на рисунке 3. На всех вольтамперограммах при прямой и обратной развертках наблюдается несколько пиков. Природу процессов, протекающих на платиновом электроде, устанавливали с помощью потенциостатического электролиза при потенциалах пиков тока.

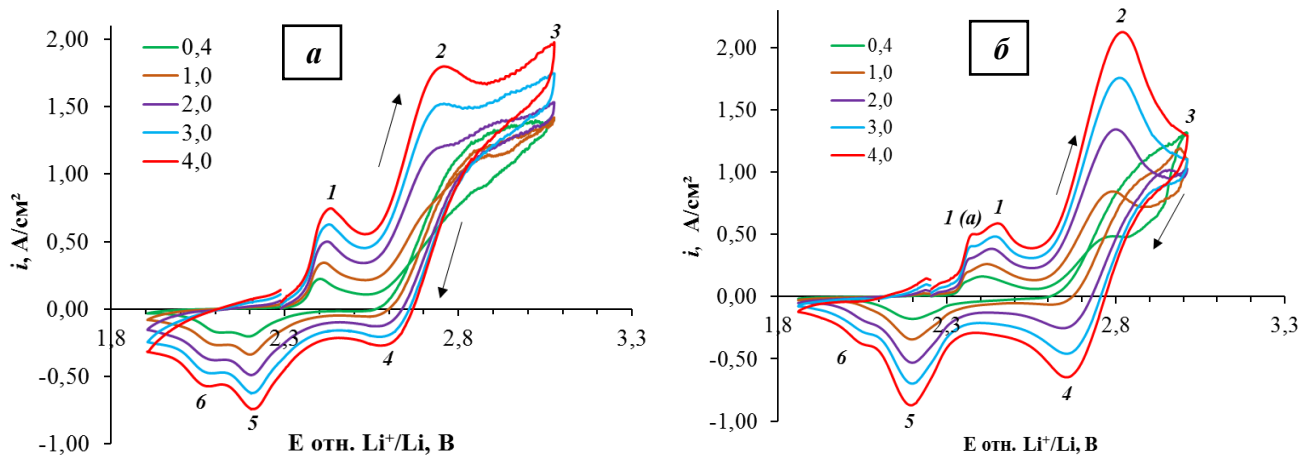


Рисунок 3 – Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt аноде в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(1,6 мол.%)Li₂O при температурах и 650 (а) и 550°C (б).

Скорость развертки потенциала (В/с) указана на рисунке

В результате потенциостатического электролиза при потенциале 2,41 В (пик 1) на Pt была получена рыхлая желтая пленка, которая была непрочно сцеплена с подложкой (рисунок 4), при этом концентрация O₂ в газовой фазе была на уровне

фоновой концентрации в аргоновом перчаточном боксе. Рентгенофазовый анализ показал, что продуктом потенциостатического электролиза является платинат лития.

По изменению массы электрода до эксперимента и после удаления Li_2PtO_3 была определена скорость окисления платины при потенциале 2,41 В, которая составила 4,96 мг(Pt)/(см²·ч).

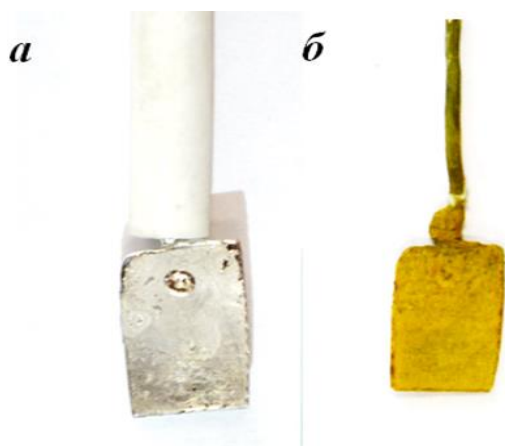
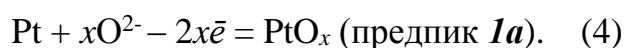


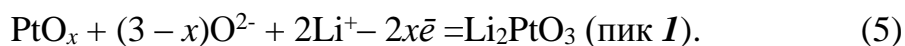
Рисунок 5 – Pt анод до (а) и после (б) электролиза при потенциале 2,41 В

На основании исследований предложен двухстадийный механизм окисления Pt до Li_2PtO_3 в анодном процессе и двухстадийное восстановление Li_2PtO_3 в катодном процессе.

Предпик *1a* на вольтамперограммах, вероятнее всего, связан с образованием соединения платины с кислородом, в котором степень окисления Pt меньше 4:



Пик *1* связан с окислением PtO_x до Li_2PtO_3 по реакции:



Пик *5* при потенциале 2,20 В и пик *6* при 2,05-2,10 В, появляющиеся при обратной развертке потенциала, соответствуют пикам *1* и *1a* соответственно.

Потенциостатический электролиз при потенциале пика тока *2* проводили при 2,80 В в расплаве $[\text{LiCl}-(20 \text{ мол. \%})\text{KCl}]-(2,3 \text{ мол. \%})\text{Li}_2\text{O}$ при 650°C.

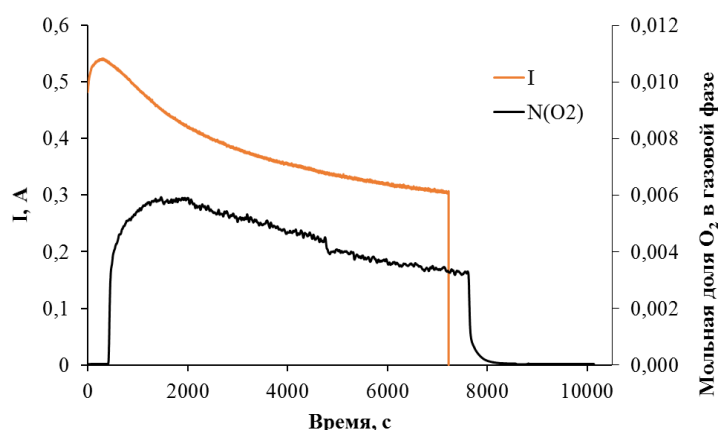


Рисунок 6 – Зависимость тока на Pt аноде и концентрации O_2 в газовой фазе во время электролиза при $E_{\text{Pt}} = 2,80 \text{ В}$

В процессе электролиза происходило увеличение концентрации O_2 в выходящем из ячейки аргоне от фоновой концентрации в перчаточном боксе (8-10 ppm) до десятых долей объемного процента (рисунок б).

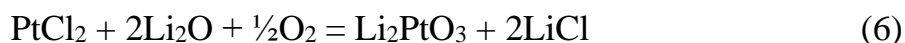
Снижение тока и

концентрации O_2 в газовой фазе в процессе электролиза связано с уменьшением концентрации Li_2O в расплаве пропорционально количеству пропущенного электричества. По разнице масс электрода до и после электролиза были оценены скорость окисления Pt и выход по току O_2 , которые составили $17,8 \text{ мг(Pt)/(см}^2 \cdot \text{ч)}$ и $96,15\%$ соответственно. Скорость образования Li_2PtO_3 и скорость окисления платины при потенциале $2,80 \text{ В}$ в $4,7$ раза больше, чем при $2,41 \text{ В}$.

Таким образом, пик тока **2** при потенциале $2,80 \text{ В}$ соответствует анодному окислению оксид-ионов до газообразного кислорода по реакции (2). Пик плотности тока окисления оксид-ионов на Pt электроде увеличивается со скоростью развертки потенциала, при этом потенциал пика тока не смещается с увеличением скорости развертки потенциала, что говорит о диффузионном контроле электродного процесса.

При обратной развертке потенциала на Pt электроде в исследуемом расплаве при температурах 550 и 650°C на вольтамперограммах наблюдается пик **4** при $2,62$ - $2,67 \text{ В}$, соответствующий восстановлению кислорода.

При смещении потенциала анода в более положительную область, чем выделение кислорода, начинается анодное растворение Pt до Pt^{2+} (волна **3**) по реакции (1). Установлено, что Pt-электрод в расплавах $LiCl-KCl-Li_2O$ начинает растворяться при потенциалах положительнее $3,0 \text{ В}$. При обратной развертке потенциала на вольтамперограммах, полученных на Pt электроде в исследуемых расплавах при температурах 550 и 650°C , не наблюдается процесс восстановления Pt^{2+} . Это связано с тем, что в процессе анодного растворения платинового электрода хлорид платины (II) взаимодействует с Li_2O и O_2 :



На циклических вольтамперограммах (рисунок 3) при низких скоростях развертки потенциала наблюдаются петли тока, которые, вероятно, связаны с изменением электроактивной площади поверхности платинового электрода.

На всех вольтамперограммах, полученных на керамическом электроде NiO - $(2,5 \text{ мас.}\%)Li_2O$, наблюдается два пика тока. Пик **1** (рисунок 7) появляется при потенциалах около $2,81 \text{ В}$ для расплава $[LiCl-(20 \text{ мол.}\%)KCl]-(0,7 \text{ мол.}\%)Li_2O$ при температуре 650°C и потенциале $2,83 \text{ В}$ для расплава $[LiCl-(20 \text{ мол.}\%)KCl]-$

(0,7 мол.%)Li₂O при 550°C. Как и в случае с платиновым анодом, природу пика *1* устанавливали с помощью потенциостатического электролиза расплава [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(2,3 мол.%)Li₂O при потенциале 2,81 В. Анализы газовой фазы на содержание O₂ и расплава на изменение концентрации Li₂O в процессе потенциостатического электролиза подтверждают, что этот пик соответствует анодному окислению оксид-ионов до газообразного кислорода. Анализы электролита до и после потенциостатического электролиза показали, что снижение концентрации Li₂O в расплаве в пределах ошибки анализа равно значению концентрации оксида лития, рассчитанному из количества пропущенного электричества. Таким образом, пик *1* на вольтамперограммах (рисунок 7) соответствует окислению оксид-ионов до O₂, при этом выход по току O₂ равен 100%.

При обратной развертке потенциала на вольтамперограммах появляется катодный пик *3*, который соответствует восстановлению кислорода до оксид-ионов.

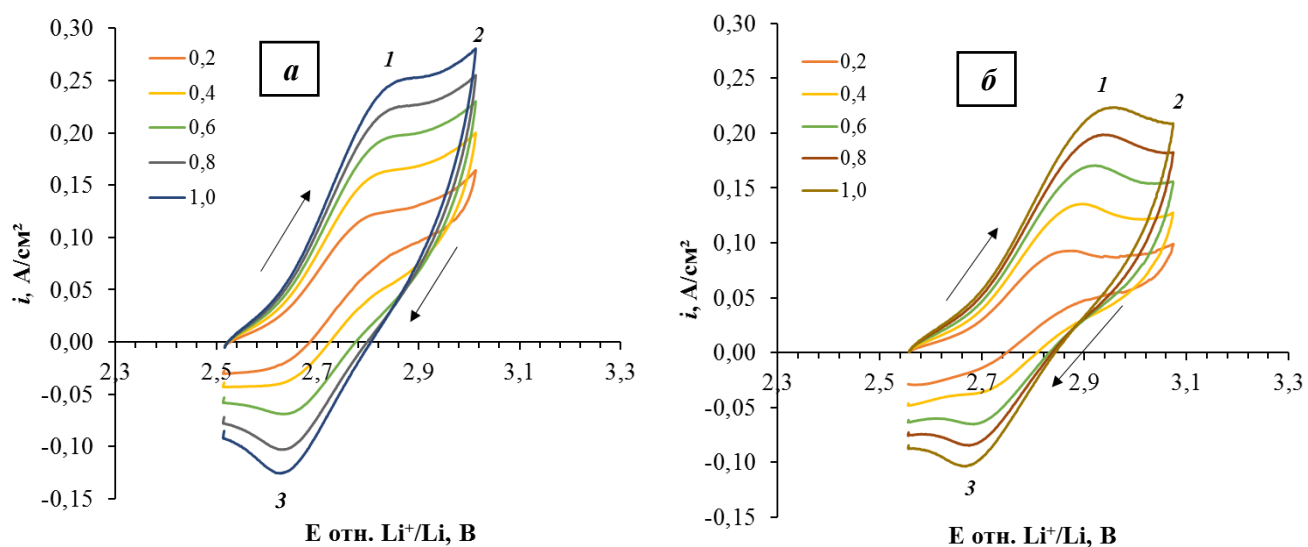


Рисунок 7– Циклические вольтамперограммы, полученные на керамическом аноде NiO-(2,5 мас.%)Li₂O в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(0,7 мол.%)Li₂O при температурах 650°C (*a*) и 550°C (*б*). Скорость развертки потенциала (В/с) указана на рисунке

Волна *2* на вольтамперограммах (рисунок 7) при потенциалах положительнее образования O₂, вероятно, соответствует процессу электрохимического разложения Li₂O, входящего в состав анода. Этот процесс начинает протекать при потенциалах положительнее 3,0-3,1 В.

Исследования анодных процессов методом стационарных поляризационных кривых (рисунок 8) показали, что при высоких перенапряжениях процесс окисления оксид-ионов на электродах из Pt и NiO-Li₂O контролируется диффузией, что согласуется с данными, полученными методом циклической вольтамперометрии. Получить воспроизводимые данные по величинам предельных плотностей тока на электродах из Pt и NiO-Li₂O не удалось. Для электрода из Pt это, вероятно, связано с изменением площади поверхности электрода и перемешиванием расплава, выделяющимся в ходе анодного процесса газообразным кислородом. Платинат лития, образующийся на поверхности анода, может частично блокировать поверхность анода, тем самым уменьшая рабочую площадь электрода.

Величина предельной плотности тока окисления оксид-ионов на электроде NiO-Li₂O с ростом концентрации увеличивается, но не пропорционально концентрации Li₂O. Это объясняется возможным вкладом погрешности измерения рабочей площади поверхности керамического анода за счет его смачиваемости расплавом. Кроме того, свой вклад вносит газообразование на аноде. В связи с вышесказанным, для электролиза оксидно-хлоридных расплавов рекомендуется контролировать анодный потенциал. В процессе электролиза потенциал анода NiO-Li₂O под током не должен превышать 2,9-3,0 В.

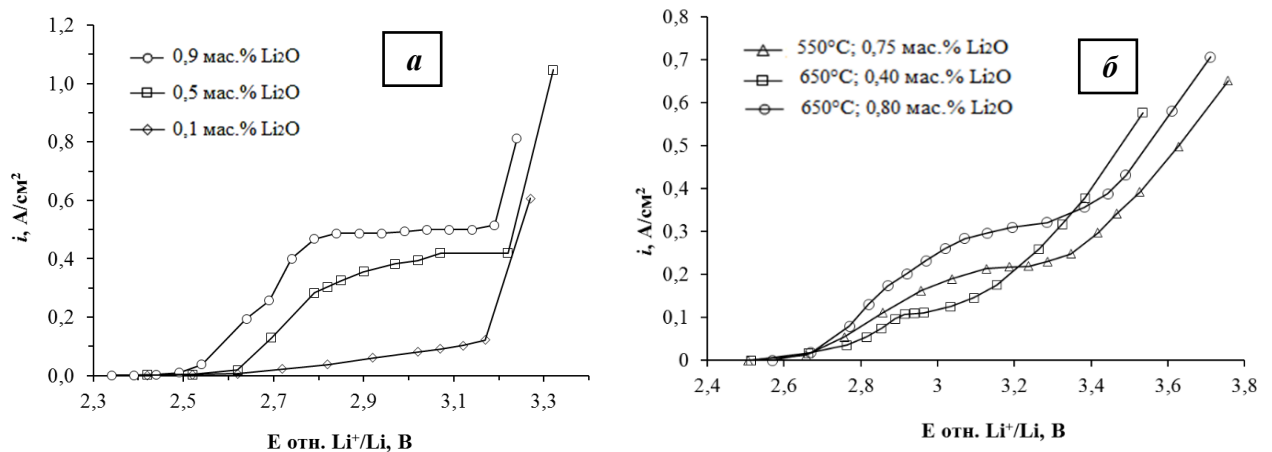


Рисунок 8 – Стационарные поляризационные кривые, полученные на электродах из Pt при 650°C (а) и NiO-Li₂O (б) в расплавах LiCl-(20 мол.%)KCl-Li₂O, температура и содержание Li₂O указаны на рисунке

На основе результатов поляризационных измерений сделан вывод о том, что керамический электрод NiO-Li₂O является инертным анодным материалом для

электролиза расплавов $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$. Выделение кислорода на этом электроде происходит без побочных процессов.

В четвертой главе приведены результаты испытаний керамического анода $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$ в процессе гальваностатического электролиза расплава $[\text{LiCl-(20 мол.%)KCl}]\text{-Li}_2\text{O}$ со свинцовым катодом в течение 35 часов.

Потенциал анода $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ в процессе электролиза при плотности тока $0,25 \text{ A/cm}^2$ находился в диапазоне 2,63-2,66 В, в котором происходит только образование газообразного кислорода. Изменение концентрации Li_2O в расплаве после каждых пяти часов электролиза соответствует теоретическому расчету (сплошная линия на рисунке 9). Незначительные отклонения фактической концентрации Li_2O (химический анализ) от рассчитанной были связаны с погрешностями при введении в расплав корректирующих навесок Li_2O , а также погрешностью методики измерения концентрации Li_2O . Расчеты выхода по току кислорода, определённые по изменению концентрации Li_2O в расплаве, приведены в таблице 3. Выход по току кислорода при электролизе оксидно-хлоридного расплава $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ с использованием керамического анода $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ в пределах погрешности измерений составляет 100%

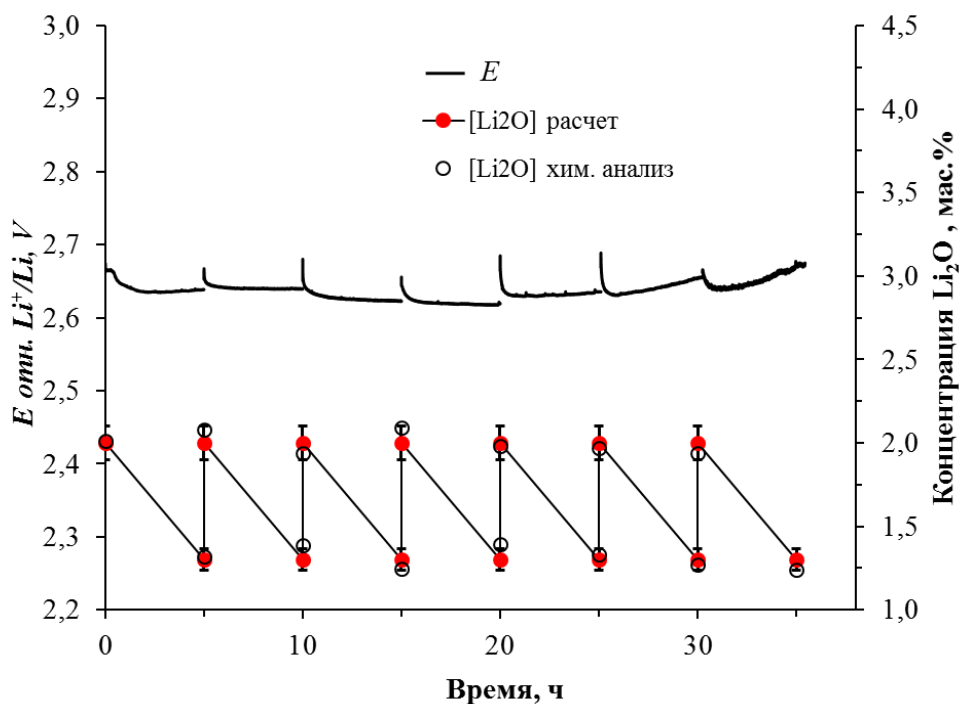


Рисунок 9 – Зависимость потенциала анода $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ и концентрации Li_2O в расплаве $[\text{LiCl-(20 мол.%)KCl}]\text{-Li}_2\text{O}$ во время гальваностатического электролиза

Таблица 3 – Результаты гальваностатического электролиза

Интервал времени электролиза, ч	$E_{\text{анода под током}}, \text{ В}$	Концентрация Li_2O , мас. %				Выход по току O_2 , %
		Начальная		Конечная		
		Расчет	Анализ	Расчет	Анализ	
0-5	2,67-2,64	2,00	$2,10 \pm 0,13$	1,30	$1,32 \pm 0,08$	98,57
5-10	2,67-2,64	2,00	$2,08 \pm 0,12$	1,30	$1,39 \pm 0,08$	98,57
10-15	2,68-2,62	2,00	$1,94 \pm 0,12$	1,30	$1,25 \pm 0,08$	99,14
15-20	2,65-2,63	2,00	$2,09 \pm 0,12$	1,30	$1,39 \pm 0,08$	99,43
20-25	2,65-2,62	2,00	$1,98 \pm 0,12$	1,30	$1,33 \pm 0,08$	92,29
25-30	2,67-2,64	2,00	$1,97 \pm 0,12$	1,30	$1,27 \pm 0,08$	99,71
30-35	2,66-2,67	2,00	$1,94 \pm 0,12$	1,30	$1,24 \pm 0,07$	99,57

Пробы расплава и свинца (материал катода) были проанализированы на содержание никеля. Фоновая концентрация никеля в исходном расплаве до электролиза составила 0,0004 мас.%. В процессе электролиза происходило уменьшение концентрации никеля в расплаве от 0,0004 мас.% в начале эксперимента до 0,0002 мас.% после 35 часов электролиза. Концентрация никеля в свинце (катоде) после электролиза находилась на уровне 0,0014 мас.%, что соответствует фоновой концентрации никеля в исходном свинце.

Фотографии анода до и после электролиза представлены на рисунке 10. В ходе электролизных испытаний длительностью 35 ч не произошло внешних изменений и изменения геометрии электрода.



Рисунок 10 – Фотографии анода $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ после 35 ч электролиза
a – до отмывки электролита; *б* – после отмывки электролита

Результаты исследований (рисунок 11) анодного материала методом сканирующей электронной микроскопии после электролизных испытаний указывают на изменение структуры поверхности керамического анода, которая проявляется в

виде увеличения шероховатости рабочей поверхности анода за счет проявления межзеренных границ. Следует отметить, что увеличение шероховатости приводит к увеличению рабочей поверхности и снижению анодной плотности тока. Анализ пробы анодного материала, отобранной с рабочей поверхности электрода после электролиза в течение 35 ч, показал, что концентрация Li_2O в анодном материале в пределах погрешности измерений соответствует исходной концентрации в керамике. Низкое содержание никеля в расплаве (уровень фона) указывает на химическую стойкость анодного материала в исследованном расплаве.

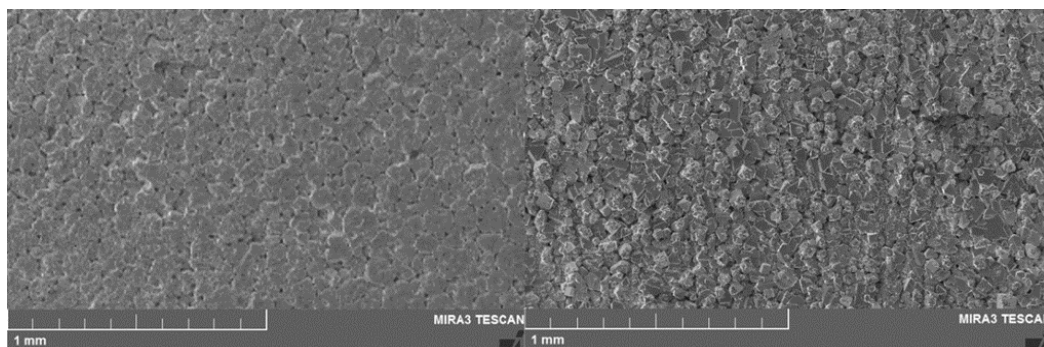


Рисунок 11 – Морфология поверхности керамического анода $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ до электролиза (а) и после электролиза в течение 35 ч (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика получения 99,80 мас.% LiCl и 99,98 мас.% KCl , заключающаяся в осушении солей, их переплавке в атмосфере сухого воздуха и последующей зонной очистке с использованием опытно-промышленной установки. Определены оптимальные технологические режимы очистки LiCl и KCl методом зонной плавки: скорость движения нагревателя узла зонной плавки 3 см/ч и один цикл очистки. Для определения качества очищенного хлорида лития предложена методика рН-метрического определения кислородсодержащих примесей. Разработана методика термического разложения LiOH для получения Li_2O с массовой долей основного вещества не менее 99% и содержанием Li_2CO_3 не более 0,5 мас.%.

2. Экспериментально построены фрагменты фазовых диаграмм систем $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$, $[\text{LiCl-(10 мол.%)KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$, $[\text{LiCl-(20 мол.%)KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$. Установлено, что растворимость оксида лития в расплавах LiCl линейно снижается при уменьшении

температуры и увеличении концентрации хлорида калия в расплаве. На основании полученных результатов для практического применения рекомендованы расплавы $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ с добавкой 10-20 мол.% KCl . Прилагаемые электролиты имеют более низкую рабочую температуру (на 50-100°C) по сравнению с расплавами $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ и обладают относительно высокой растворимостью оксида лития.

3. Получены систематические данные об анодных процессах, протекающих на платиновом электроде в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$. Выявлен двухстадийный механизм окисления платины до платината лития в анодном процессе и двухстадийное восстановление Li_2PtO_3 в катодном процессе. Впервые определены скорости процесса окисления платинового анода при потенциалах, соответствующих пикам тока образования Li_2PtO_3 и кислорода. При потенциале 2,41 В относительно Li^+/Li скорость окисления платины оставляет 4,96 мг(Pt)/(см²·ч), при 2,8 В – 17,8 мг(Pt)/(см²·ч). Впервые количественно определен выход по току кислорода на платиновом аноде в процессе электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ при 650°C, который при потенциале 2,8 В относительно Li^+/Li составляет 96,15%.

4. Методами циклической вольтамперометрии и потенциостатического электролиза впервые проведено исследование анодных процессов, протекающих на керамическом электроде $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$, в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$. На керамическом аноде $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$ в широком диапазоне потенциалов протекает единственный электродный процесс – окисление оксид ионов до газообразного кислорода. Лимитирующей стадией процесса окисления оксид ионов является диффузия.

5. Впервые при электролизе расплава $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ с использованием керамического анода $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$ показано, что выход по току кислорода на керамическом аноде, в отличие от платинового анода, составляет 100%. Показано, что керамика $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$ обладает высокой химической стойкостью в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$.

6. На основании поляризационных измерений и электролизных испытаний предложен инертный анодный материал для электролиза оксидно-хлоридных расплавов $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ – керамика $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$. Определены оптимальные режимы работы анода для электролиза расплавов $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$.

Результаты исследований, полученные в данной диссертационной работе, легли в основу технологии переработки окисленного ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах, разрабатываемой в рамках проектного направления «Прорыв» (Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Научные статьи:

1. Николаев, А.Ю. Очистка хлоридов щелочных металлов методом зонной перекристаллизации для использования в операциях пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива / А.Ю. Николаев, **А.Р. Муллабаев**, А.В. Суздальцев, В.А. Ковров, А.С. Холкина, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков // Атомная энергия. – 2021. – Т. 131. – №4. – С. 199–205.

2. **Mullabaev, A.** Properties of the LiCl–KCl–Li₂O system as operating medium for pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel / **A. Mullabaev**, O. Tkacheva, V. Shishkin, V. Kovrov, Yu. Zaikov, L. Sukhanov, Yu. Mochalov // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – V.500. – P.235–241.

3. Ковров, В.А. Растворимость Li₂O в расплаве LiCl–KCl / В.А. Ковров, **А.Р. Муллабаев**, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2018. – № 1. – С.61–68.

4. **Mullabaev, A.R.** Anode processes on Pt and ceramic anodes in chloride and oxide-chloride melts / **A.R. Mullabaev**, V.A. Kovrov, A.S. Kholkina, Yu. P. Zaikov // Nuclear Engineering and Technology. – 2022. – V. 54/3. – P.965–974.

5. **Муллабаев, А.Р.** Циклическая вольтамперометрия на платине в расплавах LiCl–KCl и LiCl–KCl–Li₂O / **А.Р. Муллабаев**, В.А. Ковров, Н.Г. Молчанова, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2021. – № 6. – С. 605–617.

Патентный документ:

1. Пат. 2700934 МПК G21C 19/42, C25C 3/34. Способ переработки оксидного ядерного топлива / Зайков Ю.П., Шишкин В.Ю., Ковров В.А., **Муллабаев А.Р.**, Суздальцев А.В., РФ; Патентообладатель: Акционерное общество "Прорыв" (РФ) – заявл. 22.08.2018; опубл. 24.09.2019.

Тезисы докладов:

1. Ковров, В.А. Растворимость Li_2O в расплаве LiCl-KCl / В.А. Ковров, **А.Р. Муллабаев**, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков // Сборник докладов первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). 18–22 сентября 2017 г. Екатеринбург. – 2017. – С. 335–337.

2. Shishkin, V. Electrolytic Reduction of Uranium and Rare Earth Oxides in $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ Molten Salt / V. Shishkin, A. Shishkin, **A. Mullabaev**, V. Kovrov, A. Dedukhin, A. Kholkina, V. Tsvetov, S.-E. Bae, Yu. Zaykov // Autumn Annual Conference of Korean Radioactive Waste Society (KRS-2018, Daejeon, Republic of Korea, 2018). – 2018. – V. 1. – P. 581.

3. Ковров, В.А. Разработка инертного анода для процесса восстановления оксидов актинидов в расплаве $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ / В.А. Ковров, **А.Р. Муллабаев**, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков // Тезисы докладов межотраслевой научно-технической конференции «Реакторные материалы атомной энергетики». 17–21 сентября 2018 г., Сочи. – 2018. – С. 60.

4. **Муллабаев, А.Р.** Исследование анодных процессов на платине в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ / **А.Р. Муллабаев**, В.А. Ковров, Ю.П. Зайков // Сборник статей XLII международной научно-практической конференции «Advances in Science and Technology». Москва: «Научно-издательский центр «Актуальность.РФ», – 2022. – С. 164.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakamura, Y. Solubility of Li_2O in molten LiCl-MCl_x ($M = \text{Na, K, Cs, Ca, Sr, or Ba}$) binary systems / Y. Sakamura // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – V. 157. – № 9. – P. E135–E139.

2. Kado, Y. Dissolution Behavior of Lithium Oxide in Molten LiCl-KCl Systems / Y. Kado, T. Goto, R. Hagiwara // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2008. – V.53. – P. 2816–2819.

3. Li, L. Electrochemical conversion of CO_2 to carbon and oxygen in $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ melts / L. Li, Z. Shi, B. Gao, X. Hu, Z. Wang // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 190. – P. 655–658.