

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

На правах рукописи

Муллабаев Альберт Рафаэлевич

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВАХ LiCl-KCl-Li₂O

Специальность 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Юрий Павлович Зайков

Екатеринбург

2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ПОДГОТОВКА РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	12
1.1 Физико-химические характеристики LiCl, KCl, Li ₂ O	14
1.2 Методика очистки LiCl и KCl	14
1.2.1 Подготовка LiCl и KCl к очистке методом зонной плавки	14
1.2.2 Очистка LiCl и KCl методом зонной плавки	18
1.2.3 Методики анализа очищенных солей	19
1.2.4 Влияние параметров очистки на качество LiCl и KCl	23
1.3 Методика синтеза оксида лития	27
1.4. Выводы к главе 1	31
ГЛАВА 2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ LiCl-KCl-Li₂O И РАСТВОРИМОСТЬ Li₂O В РАСПЛАВАХ LiCl-KCl	33
2.1 Методики исследования фазовых равновесий	37
2.2 Результаты исследования фазовых равновесий	40
2.2.1 Система LiCl-Li ₂ O	41
2.2.2 Система [LiCl-(10 мол.%)KCl]-Li ₂ O	43
2.2.3 Система [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li ₂ O	45
2.2.4 Фазовые диаграммы систем LiCl-Li ₂ O и [LiCl-KCl]-Li ₂ O	47
2.3 Методика исследования растворимости Li ₂ O сплавах LiCl-KCl	49
2.4 Влияние температуры и состава расплава LiCl-KCl на растворимость Li ₂ O	51
2.5 Выводы к главе 2	53
ГЛАВА 3. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПЛАТИНЕ И КЕРАМИЧЕНСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ NiO-Li₂O В РАСПЛАВАХ LiCl-KCl-Li₂O	56
3.1 Методика эксперимента	61
3.2 Поляризационные измерение в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl	64

3.3 Анодные процессы на платиновом электроде в расплавах [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li ₂ O	68
3.4 Анодные процессы на керамическом электроде NiO-(2,5 мас.%)Li ₂ O в расплавах [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li ₂ O	78
3.5 Выводы к главе 3	84
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВА [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li₂O С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНОДА NiO-(2,5 мас.%)Li₂O	86
4.1 Методика эксперимента	87
4.2 Результаты электролизных испытаний	90
4.3 Выводы к главе 4	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	97
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	99

ВВЕДЕНИЕ

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 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ [1-5]. 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 [4-11], 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 оксидного-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 [12,13], 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 [14], 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. Экспериментально получены данные по фазовым равновесиям 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. Разработана методика синтеза оксида лития с массовой долей основного вещества не менее 99%.

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

3. Впервые при электролизе расплава $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ с использованием керамического анода $\text{NiO-(2,5 мас. \%)\text{Li}_2\text{O}}$ показано, что выход по току кислорода на керамическом аноде 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 LiCl-Li₂O, в него вводили добавки хлорида калия. В связи с чем возникла необходимость изучить фазовые равновесия и растворимость Li₂O расплавах LiCl-KCl-Li₂O. 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 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 (H₂O <1 ppm, O₂ <10 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.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 111 страницах машинописного текста, включает 6 таблиц, 46 рисунков. Библиографический список содержит 116 ссылок.

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

В первой главе представлена методика очистки хлоридов лития и калия методом зонной плавки. Подробно описана методика определения кислородсодержащих примесей в очищенном хлориде лития. Приведены результаты анализа хлоридов лития и калия на всех этапах очистки, исследовано влияние скорости движения нагревателя опытно-промышленной установки зонной плавки и количества циклов очистки на качество солей. На основании исследований предложена методика получения высокочистых LiCl и KCl на опытно-промышленной установке зонной плавки. Представлена разработанная методика синтеза оксида лития.

Во второй главе приведены результаты исследования фазовых равновесий в системах и построены фазовые диаграммы LiCl-(0-12 мол.%)Li₂O, [LiCl-(10 мол.%)KCl]-(0-8,5 мол.%)Li₂O, [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(0-6,5 мол.%)Li₂O методами термического анализа (измерение температуры расплава в процессе охлаждения,

ДСК, изотермическое насыщение расплава оксидом лития). Методом изотермического насыщения расплава с фильтрацией проб расплавов исследовано влияние температуры и концентрации KCl на растворимость Li_2O в расплавах LiCl-KCl. На основании анализа результатов исследования фазовых равновесий в системах LiCl-KCl- Li_2O и растворимости Li_2O в расплавах LiCl-KCl определены составы расплавов, перспективных для использования в качестве электролита для электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива.

В третьей главе выполнен обзор литературы по современным анодным материалам, применяемым для электролиза оксидно-хлоридных расплавов. Методами циклической вольтамперометрии, стационарных поляризационных кривых и потенциостатического электролиза проведены исследования анодных процессов, протекающих на электродах из платины и NiO-(2,5 мас.%) Li_2O в расплавах [LiCl-(20 мол.%)KCl]- Li_2O . Определены оптимальные диапазоны потенциалов для устойчивой работы анодов в процессе электролиза расплавов LiCl-KCl- Li_2O .

В четвертой главе приведены результаты испытаний керамического анода NiO-(2,5 мас.%) Li_2O в процессе гальваностатического электролиза расплава [LiCl-(20 мол.%)KCl]- Li_2O со свинцовым катодом. Описаны результаты ресурсных испытаний. Определен выход по току кислорода на керамическом аноде в процессе электролиза расплава, проанализирована электрохимическая устойчивость анодного материала. Предложены оптимальные параметры электролиза расплавов LiCl-KCl- Li_2O с использованием керамического анода NiO-(2,5 мас.%) Li_2O .

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ПОДГОТОВКА РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Расплавы на основе хлорида лития широко применяются в химической промышленности для получения металлического лития, а также для электрохимической переработки ОЯТ [15,16]. Система LiCl-KCl-Li₂O является перспективным электролитом для восстановления оксидов металлов ввиду более низких рабочих температур по сравнению с расплавами LiCl-Li₂O [12,13,17,18].

Хлорид лития является гигроскопичным веществом. Коммерчески доступный безводный LiCl в зависимости от квалификации и условий хранения содержит до 0,5 мас.% H₂O. В процессе удаления влаги из реактива и переплавки осушенного продукта в нем образуются такие кислородсодержащие соединения, как Li₂O, LiOH и Li₂CO₃. Проведение электролиза хлоридных и оксидно-хлоридных расплавов на основе LiCl в присутствии таких примесей становится затруднительным, так как на катоде будет в первую очередь образовываться водород, что приводит к снижению катодного выхода целевого продукта электролиза [14,19]. При восстановлении оксидов металлов в оксидно-хлоридных расплавах карбонат-ион способен разряжаться на катоде с образованием углерода, который загрязняет катодный продукт и электролит [20,21]. Как показал анализ литературы по исследованию фазовых равновесий в системе LiCl-KCl-Li₂O, экспериментальные данные авторов значительно расходятся, что, в первую очередь, обусловлено чистотой применяемых для исследования реагентов. Ввиду этого исходные реагенты необходимо тщательно очищать.

В настоящее время существует большое количество методик приготовления чистых солей, которые описаны в статьях и руководствах по неорганическому синтезу. Для хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов в большинстве методик по очистке от кислородсодержащих примесей предлагается метод изотермической выдержки твердой соли под вакуумом для удаления кристаллогидратной или адсорбированной воды [23-25], обработка солевого расплава газообразным хлористым водородом или хлором [26-28], а также очистка

солевого расплава с помощью электролиза [23,29-31]. Высокие давления паров хлоридов щелочных металлов позволяют проводить их очистку от кислородсодержащих примесей с помощью перегонки при нагревании и пониженном давлении [32-35]. Однако почти все вышеперечисленные методы очистки солей сложно осуществить в промышленном масштабе, кроме того, они не всегда позволяют добиться высокой чистоты реагента.

С точки зрения чистоты получаемых солей лучшим способом очистки или доочистки является метод зонной плавки (перекристаллизации), который в настоящее время используется для синтеза ограниченных объемов сверхчистых солей, металлов и кристаллов [36-38]. Использование метода зонной плавки позволяет очищать осушенные галогениды щелочных металлов от кислородсодержащих примесей без предварительной продувки расплава соли галогеноводородом [38]. Для очистки хлоридов лития и калия в ИВТЭ УрО РАН была спроектирована и изготовлена установка зонной плавки опытно-промышленного масштаба.

В процессе электрохимического восстановления оксидов металлов в расплавах на основе LiCl происходит образование Li_2O , который на аноде разряжается до газообразного кислорода. Для нормального протекания анодного процесса в расплав необходимо вводить оксид лития до начала электролиза. Оксид лития, из-за его гигроскопичности и взаимодействия с диоксидом углерода, промышленного значения не имеет и в большинстве случаев может быть заменен на Li_2CO_3 , который используется для синтеза всех других соединений лития [39]. В руководствах и статьях по неорганическому синтезу приведены методики синтеза оксида лития из Li_2CO_3 [40-42] и LiOH [43,44]. По результатам литературного обзора, для синтеза Li_2O были выбраны методики термического разложения гидроксида лития, так как они просты в аппаратном оформлении. Кроме того, концентрация Li_2CO_3 в синтезированном продукте будет определяться содержанием Li_2CO_3 в исходном LiOH.

1.1 Физико-химические характеристики LiCl, KCl и Li₂O

Хлорид лития (LiCl) – бесцветные кристаллы или белый порошок, быстро расплывающийся на воздухе. Сильно гигроскопичен. Молярная масса 42,394 г/моль. Температура плавления 610°C, температура кипения 1380°C, плотность 2,068 г/см³ (20°C), легко растворим в воде, образует кристаллогидраты: LiCl·3H₂O, LiCl·2H₂O, LiCl·H₂O, растворим в этаноле [45].

Хлорид калия (KCl) – бесцветные кристаллы, молярная масса 74,555 г/моль. Температура плавления 771°C, кипения 1477°C, легко растворим в воде, плотность 1,99 г/см³ (20°C), практически не растворим в этаноле, не гигроскопичен, не образует кристаллогидратов [45].

Оксид лития (Li₂O) – бесцветные кристаллы, сильно гигроскопичен. Молярная масса 29,881 г/моль. Температура плавления 1570°C, температура кипения 2600°C, выше 1000°C возгоняется. Растворимость в воде при 0°C составляет 6,67 г/100 г [45].

1.2 Методика очистки LiCl и KCl

1.2.1 Подготовка LiCl и KCl к очистке методом зонной плавки

Как было отмечено во введении к главе 1, качество производимого промышленностью хлорида лития не позволяет использовать его без предварительной очистки от воды и других кислородсодержащих примесей. Кроме того, органические вещества, содержащиеся в качестве примеси в LiCl, при нагревании разлагаются с образованием углерода.

Работа с расплавленными солевыми электролитами практически всегда начинается с удаления сорбированной или кристаллогидратной воды из исходных

реактивов. Сушку коммерческого безводного реактива LiCl проводили следующим образом:

– вакуумирование порошкообразного LiCl при постепенном нагревании в течение нескольких десятков часов;

– плавление в атмосфере инертного газа (аргона) с последующим выжиганием углерода сухим воздухом, охлаждение и хранение в сухом перчаточном боксе;

– удаление примесей с помощью зонной плавки в инертной атмосфере.

Метод зонной плавки используется для конечной тонкой очистки химических соединений. Поэтому перед зонной плавкой необходимо уменьшить концентрацию основного загрязняющего компонента исходных солей – воды.

При нагревании хлорида лития, содержащего воду, происходит необратимый высокотемпературный гидролиз LiCl с образованием гидроксида лития, дальнейшее разложение которого приводит к образованию оксида лития [46]:



Очистку хлоридов лития и калия проводили на опытно-промышленной установке для очистки солей, разработанной в ИВТЭ УрО РАН.

Установка представлена узлом зонной плавки соли и перчаточным боксом Спекс ГБ-22Мп (ЗАО «Спектроскопические системы», Россия) с атмосферой аргона (содержание H₂O менее 1 ppm и O₂ не более 10 ppm). Схемы и фотографии узлов установки для очистки солей приведены на рисунках 1.1 и 1.2.

Узел зонной плавки соли содержит контейнер из никеля 2 марки НП2 с очищаемой переплавленной солью, помещенный в кварцевую трубу 3; торцевые крышки из стали 4, которыми герметично закрывают трубу с помощью резиновых уплотнителей; нагреватель 5, перемещаемый вдоль трубы посредством двигателя 6. Температура в зоне нагрева задается и поддерживается с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$ при помощи терморегулятора и термопары Pt/PtRh (тип S). Регулировка скорости движения нагревателя, температуры, скорости подачи инертного газа осуществляется при помощи сенсорного интерфейса блока управления 18.

Кварцевая труба узла зонной плавки располагается на специальных подставках под наклоном. Газо-вакуумная система узла зонной плавки состоит из баллона с аргоном (99,998 % Ar), редуктора, емкостей с цеолитом для очистки аргона от следов влаги, вакуумметра, расходомера газа, барботера с серной кислотой для исключения контакта с воздухом, ПВХ шлангов и запорной арматуры.

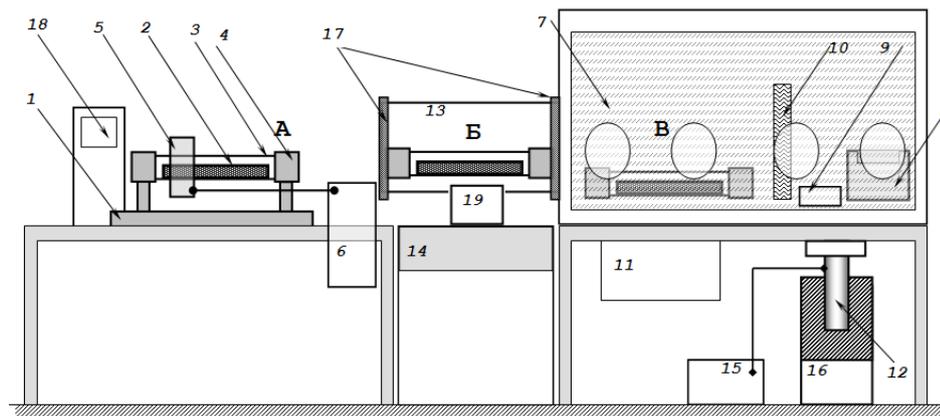


Рисунок 1.1 – Схема установки для очистки солей:

1 – узел зонной плавки; 2 – никелевый контейнер для соли; 3 – кварцевая труба;
 4 – стальная крышка с резиновыми уплотнителями; 5 – кольцевая печь сопротивления; 6 – устройство перемещения печи; 7 – герметичный перчаточный бокс; 8 – ступка с пестиком; 9 – весы; 10 – кварцевая реторта для сушки соли;
 11 – емкость для хранения; 12 – стальная, герметично закрывающаяся стальная реторта; 13 – вакуумируемый шлюз; 14 – система управления и газоочистки бокса; 15 – вакуумный насос; 16 – печь сопротивления; 17 – крышки шлюза;
 18 – блок управления узлом зонной плавки; 19 – ПК

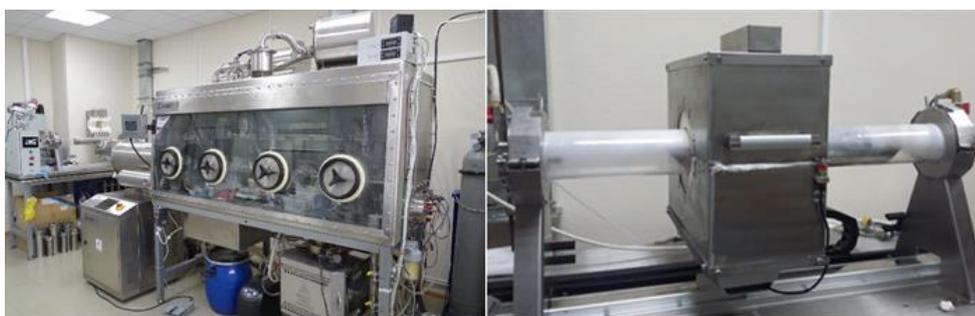


Рисунок 1.2 – Фотография общего вида перчаточного бокса (слева) и узла зонной плавки (справа)

Аргоновый бокс служит для проведения вспомогательных технологических операций с солью, в том числе: сушки, плавления, измельчения и хранения. Он состоит из стального корпуса со стеклом, в которое вмонтированы резиновые перчатки; системы подачи, очистки и рециркуляции газа 14; малого и большого шлюза 13; пылесоса; емкости для хранения соли 11; стальной реторты с водоохлаждаемым фланцем 12, перекрепленной к днищу бокса. Последняя имеет герметично закрывающуюся крышку и собственную газо-вакуумную систему. Для нагрева реторты 12 под боксом размещена печь электросопротивления 16. Реторту вакуумировали с помощью пластинчатого форвакуумного насоса PRM-14 (ESTERVAK, Россия) 15. Контроль давления осуществляли при помощи термовакуумметра ВИТ16Т3 с преобразователем ПМТ 6-3М-1 (Мерадат, Россия). Внутри бокса установлены технические весы 9, ступка с пестиком 8, а также различные вспомогательные приспособления.

Исходные реагенты – LiCl (99,2 мас.%, FMC, Великобритания), KCl квалификации «х.ч.» (ГОСТ 4234-77, изм. №1,2; 99,8 мас.%, ООО «Михайловский завод химических реактивов», РФ) в таре производителя вносили внутрь перчаточного бокса. Перед внесением реагентов в бокс, их вакуумировали в технологическом шлюзе в течение суток для удаления кислорода и адсорбированной влаги. После вакуумирования шлюз заполняли высокочистым аргоном и переносили соли в бокс. Там соль помещали в стеклоуглеродный тигель вместимостью 750 см³ и опускали в реторту печи перчаточного бокса. Пространство реторты герметизировали крышкой со стороны бокса и вакуумировали до остаточного давления 1-2 мм рт.ст., после чего температуру ступенчато поднимали до 400°C с шагом 50°C. Критерием для дальнейшего увеличения температуры на каждом этапе процесса служило снижение остаточного давления в реторте до 1-2 мм рт.ст. После окончания сушки температуру реторты поднимали на 100°C выше температуры плавления соли и выдерживали соль при этой температуре 1-2 часа. В процессе плавки происходило разложение примесей органических веществ, содержащихся в солях, до углерода и воды. После плавления соли реторту заполняли осушенным цеолитами воздухом для

выжигания углерода. После выжигания углерода реторту вакуумировали, заполняли очищенным аргоном и охлаждали. Далее соль извлекали из стеклоуглеродного тигля, измельчали и очищали методом зонной плавки [46].

1.2.2 Очистка LiCl и KCl методом зонной плавки

Очистку осушенных и переплавленных LiCl и KCl проводили методом зонной плавки. Для этого разгерметизированный с одной стороны съемный контейнер узла зонной плавки через технологический шлюз вносили внутрь бокса. Соль засыпали в никелевый контейнер (длина 500 мм, ширина 80 мм, высота 60 мм) до уровня на 0,5 см ниже верхнего края контейнера (масса соли около 2 кг). Заполненный контейнер размещали внутри кварцевой трубы. Съёмную кварцевую трубу с двух концов герметизировали с помощью крышек и извлекали из бокса через технологический шлюз. Кварцевую трубу с контейнером закрепляли в стационарной части узла зонной плавки, подключали ее к газовой системе и заполняли аргоном, пропущенным через колонку газоочистки. Скорость подачи аргона составляла 0,2-0,4 дм³/мин. Далее на блоке управления устанавливали необходимую температуру (780°C для LiCl, 890°C для KCl) и скорость движения печи. Отработку методики очистки хлоридов лития и калия проводили при скорости движения нагревателя 2, 3 и 6 см/ч.

После охлаждения установки кварцевую трубу с контейнером для соли отделяли от газовой системы и стационарной части узла зонной плавки и через технологический шлюз вносили в перчаточный бокс. Слиток соли извлекали из контейнера и разделяли на чистую и загрязненную (хвостовую) фракции. Границу раздела определяли визуально: в отличие от загрязненной, чистая соль была прозрачная. Плав чистой соли отделяли механически от фрагмента загрязненной соли (хвостовая часть). Фотографии типичного внешнего вида LiCl и KCl после однократной очистки показаны на рисунках 1.3 и 1.4 соответственно.

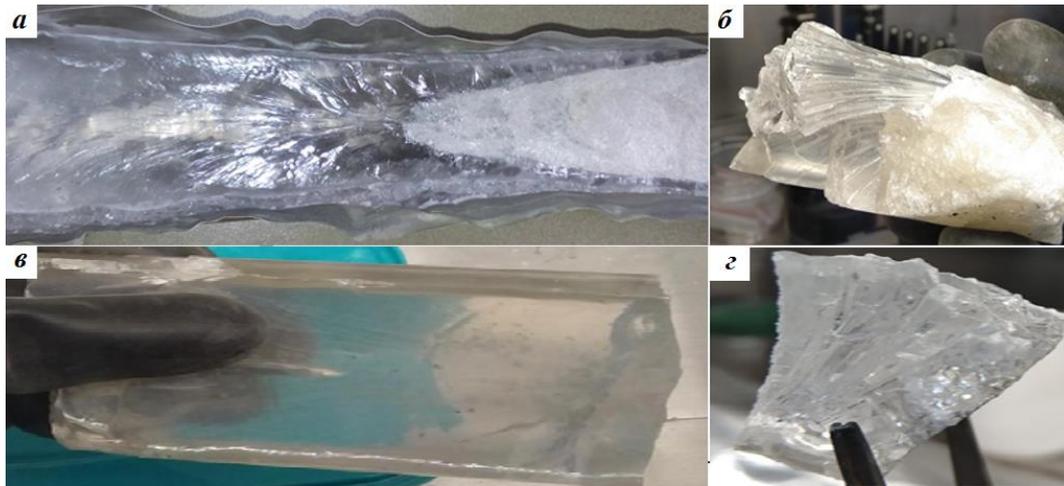


Рисунок 1.3 – LiCl после однократной очистки методом зонной плавки:
 а – очищенная соль в никелевом контейнере; б – грязная соль (хвостовая часть);
 в, г – очищенная соль после извлечения из никелевого контейнера



Рисунок 1.4 – Хлорид калия после зонной плавки:
 а – очищенная соль в никелевом контейнере; б - грязная соль (хвостовая часть);
 в – очищенная соль

1.2.3 Методики анализа очищенных солей

Определение примесей соединений металлов в очищенных LiCl и KCl не представляет большой сложности. В то время как определение концентраций

микропримесей кислородных соединений, таких как H_2O , Li_2O , LiOH и Li_2CO_3 , в хлориде лития является сложной задачей, поскольку хлорид лития является гигроскопичным веществом. Наиболее распространенные в аналитической практике методы определения кислородсодержащих соединений в материалах, в том числе и гигроскопичных объектах, не позволяют определять низкие концентрации кислорода [46], а также требуют специальных условий эксплуатации оборудования. Кроме того, для градуировки аналитического оборудования для определения кислорода в хлоридах щелочных металлов требуются стандартные образцы, которые в случае хлоридов лития и калия не производятся в промышленности, сложны в изготовлении и использовании.

Имея ввиду вышеописанные факторы, для качественного и количественного определения кислородных примесей в хлориде лития на разных этапах очистки были использованы методы рН-метрии и кислотно-основного титрования. Метод определения рН водного раствора солей был использован для оценки качества очистки соли перед экспериментом, например, в работах [38,47].

Применение метода рН – метрии обосновано следующими факторами:

1) Необходимо определять незначительные концентрации кислородных соединений лития в его хлориде.

2) LiCl является чрезвычайно гигроскопичным веществом, что делает практически невозможным применение других методов.

3) LiCl – хорошо растворимая в воде соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой, поэтому в водных растворах LiCl не подвержен гидролизу. Показатель рН растворов чистой соли должен быть равен рН воды без CO_2 (рН \approx 7).

4) Очищенный методом зонной плавки LiCl содержит чрезвычайно низкие концентрации примесей соединений металлов, что позволяет сделать вывод о том, что их присутствие не влияет на изменение величины рН растворов.

Метод рН-метрического определения кислородсодержащих примесей в хлориде лития основан на измерении рН раствора пробы хлорида лития с концентрацией 20 г/дм³ и сравнении рН анализируемого раствора с эталонными растворами LiCl с известным содержанием Li_2O . Измерение рН растворов

проводили с помощью иономера рХ-150 МИ (ООО «Измерительная техника», Россия), хлоридсеребряного электрода ЭСр-10103 К80.4 (ТУ 4215-020-89650280-2009) и стеклянного электрода ЭС-10601/7 К80.7 (ТУ 4215-012-89650280-2009). Иономер калибровали по эталонным буферным растворам с рН 4,01; 6,86; 9,18 (ЗАО НПП «УРАЛХИМИНВЕСТ», ТУ 2642-004-33813273-2006).

Эталонные растворы LiCl с добавками Li₂O готовили из хлорида лития (дважды очищенного зонной плавкой) и оксида лития (Li₂O >99 мас.%). Для этого в аргоновом перчаточном боксе брали навеску хлорида лития, необходимую для приготовления 250 см³ раствора LiCl с концентрацией 200,00 г/дм³ (*раствор 1*). Навеску LiCl в полипропиленовой банке с завинчивающейся крышкой выносили из бокса, в банку наливали 200 см³ дистиллированной воды без CO₂ (воду готовили по ГОСТ 4517-2016 «Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе»). Банку закрывали крышкой, раствор в банке перемешивали до полного растворения LiCl. После полного растворения навески LiCl раствор количественно переносили в мерную колбу вместимостью 250 см³. Навеску Li₂O массой 0,15 г взвешивали на аналитических весах АХ-200 (Shimadzu, Япония) с точностью ±0,0001 г, растворяли в дистиллированной воде без CO₂ и количественно переносили в мерную колбу вместимостью 250 см³ (*раствор 2*). Растворы 1 и 2 готовили непосредственно перед анализом.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 см³ с помощью пипеточного дозатора вносили 5 см³ раствора 1 и рассчитанный объем раствора 2, после чего доводили до метки дистиллированной водой без CO₂ и тщательно перемешивали. Для анализа также готовили раствор LiCl без добавки *раствора 2* и измеряли рН дистиллированной воды, используемой для приготовления растворов. После приготовления растворов приступали к измерению рН эталонных растворов. Концентрация кислородсодержащих примесей в эталонных растворах LiCl в пересчете на Li₂O была выбрана в диапазоне от 0,01 до 0,0005 мас.%. Пример градуировочного графика $pH=f(-\lg(C_{Li_2O}))$ представлен на рисунке 1.5.

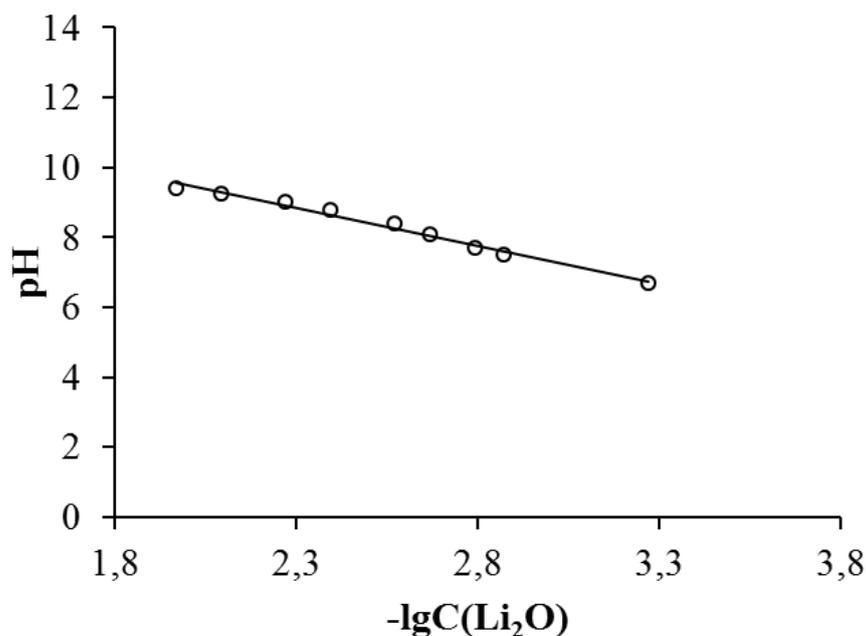


Рисунок 1.5 – Градуировочный график для определения концентрации кислородсодержащих примесей в LiCl методом рН-метрии

Измерение рН растворов анализируемых проб LiCl проводили при его концентрации в растворе $20,00 \pm 0,20$ г/дм³. Для приготовления растворов на аналитических весах AX200 (Shimadzu, Япония) брали навески проб массой $1,00 \pm 0,01$ г, стаканы с навесками выносили из аргонового бокса, прибавляли 10-15 см³ дистиллированной воды без CO₂, быстро растворяли и количественно переносили в мерные колбы вместимостью 50 см³.

Для определения кислородсодержащих примесей в исходной соли, плавленной соли и хвостовой части после зонной плавки, кроме измерения рН использовали метод кислотно-основного титрования, который позволяет определять LiOH и Li₂CO₃ при их совместном присутствии. Титрование проводили с помощью микробюретки вместимостью 2 см³ раствором 0,01 моль/дм³ HCl в присутствии избытка BaCl₂. Конечную точку титрования определяли с помощью индикаторов фенолфталеина и метилового оранжевого. За результат анализа принимали среднее арифметическое 10 титрований проб одинакового состава [46].

Поскольку хлорид калия не гигроскопичное вещество и не склонен к высокотемпературному гидролизу, то после сушки, переплавки и зонной плавки

практически не содержит кислородсодержащих соединений калия, таких как КОН, K_2CO_3 и K_2O . Показатель pH растворов KCl (исходного, переплавленного и очищенного зонной плавкой) практически всегда близок 7.

Примеси металлов и неметаллов на всех этапах очистки определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США) и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе NexIon 2000 B (Perkin Elmer, США). Градуировку спектрометров проводили с помощью одноэлементных и многоэлементных стандартных образцов фирмы Perkin Elmer (США). Элементный анализ солевых образцов проводили согласно утверждённым в ИВТЭ УрО РАН процедурам измерений.

1.2.4 Влияние параметров очистки на качество LiCl и KCl

Для определения оптимальных параметров очистки солей проводили серию экспериментов, в которых варьировали скорость движения нагревателя (2, 3 и 6 см/ч), а также количество циклов зонной плавки (1 и 2). Усредненные составы полученных солей в этих экспериментах, а также pH их водных растворов сведены в таблицу 1.1.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что для удаления кислородсодержащих примесей из LiCl требуется один цикл зонной плавки, при этом повторная очистка не приводит к существенному снижению концентрации таких примесей, как натрий и калий. Наибольшее влияние оказывает скорость движения нагревателя вдоль контейнера с очищаемой солью: повышение скорости с 2-3 до 6 см/ч приводит к ухудшению качества получаемого LiCl [46]. Сумма контролируемых примесей в очищенной соли увеличивается от 0,14-0,18 мас.% при скорости движения нагревателя 2-3 см/ч до 0,25 мас.% при скорости 6 см/ч.

Таблица 1.1 – Влияние параметров зонной плавки на состав LiCl

Скорость движения нагревателя, см/ч	2,0	6,0	3,0	3,0
Число плавов	1	1	1	2
Va, мас.%	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Ca, мас.%	<0,0001	0,0004	0,0003	0,0002
Cs, мас.%	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Fe, мас.%	<0,0001	0,0005	0,0003	<0,0001
K, мас.%	0,04	0,10	0,06	0,0025
Mg, мас.%	0,0001	0,0002	<0,0001	<0,0001
Na, мас.%	0,10	0,15	0,12	0,07
Ni, мас.%	0,0003	0,0003	0,0002	0,0001
S, мас.%	0,0002	0,0004	0,0002	<0,0001
Si, мас.%	0,0003	0,0004	0,0003	0,0002
Sr, мас.%	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Сумма контролируемых примесей, мас.%	<0,1432	<0,2524	<0,1826	<0,0745
pH раствора соли (20,0 г/дм ³)	6,81	7,23	6,79	6,70
Примечание – pH дистиллированной воды без CO ₂ – 6,90				

На основании предварительных испытаний для наработки LiCl была выбрана скорость движения нагревателя, равная 3 см/ч, и один цикл зонной плавки. В таблицу 1.2 сведены средние значения по составу хлорида лития до и после каждой из стадий очистки. Всего было произведено более 50 испытаний с суммарной наработкой чистой соли более 100 кг с выходом чистого LiCl более 75% [46].

Таблица 1.2 – Состав хлорида лития (FMS, Великобритания) на всех стадиях очистки

Определяемый параметр	Исходная соль	Соль после сушки	Плавленая соль	После зонной плавки	Хвостовая часть
Ва, мас.%	0,0004	0,0007	0,0006	≤0,0001	0,0040
Са, мас.%	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003	0,0021
Cs, мас.%	0,002	0,002	0,002	≤0,001	0,005
Fe, мас.%	0,0009	0,0007	0,0007	0,0003	0,0009
К, 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	≤0,0001	0,0008
Si, мас.%	0,0006	0,0006	0,0005	0,0003	0,0013
Sr, мас.%	≤0,0001	≤0,0001	≤0,0001	≤0,0001	≤0,0001
LiOH, мас.%	*	*	0,005	*	0,056
Li ₂ CO ₃ , мас.%	*	*	0,008	*	0,013
H ₂ O, мас.%	0,45	**	**	**	**
Сумма контролируемых примесей, мас.%	≤0,8056	≤0,3646	≤0,3770	≤0,1325	≤0,8848
pH раствора соли (20,0 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					

Основным критерием качества хлорида лития является показатель pH водного раствора LiCl, 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 Li₂O, LiOH и

Li_2CO_3 . Концентрация кислородсодержащих примесей в очищенном хлориде лития, определенная методом рН-метрии, не превышает 0,0005 мас.% в пересчете на Li_2O . На эффективность очистки LiCl методом зонной плавки указывают результаты анализа хвостовой части соли после очистки (таблица 1.2). Показано, что в ней сконцентрированы примеси, а также в значительном количестве присутствуют LiOH и Li_2CO_3 . Кроме того, обработка расплава высушенной соли кислородом воздуха позволяет избавиться от элементарного углерода, который образуется в больших количествах в процессе термического разложения органических веществ, содержащихся в исходном реагенте [46].

Для очистки хлорида калия проводили один цикл зонной очистки при скорости движения нагревателя 3 см/ч. Как видно из результатов, представленных в таблице 1.3, KCl марки «х.ч.» представляет из себя чистый реактив. Основной примесью является натрий, который хорошо удаляется из очищаемой соли в процессе зонной плавки. Анализ KCl на содержание KOH , проведенный по ГОСТ 4234-77 «Реактивы. Калий хлористый. Технические условия», показал, что концентрация KOH в хлориде калия на всех этапах очистки составляет менее 0,002 мас.%. Показатель рН растворов хлорида калия на всех этапах очистки близок к рН воды.

Присутствие органических веществ в исходном реактиве KCl приводит к образованию углерода в процессе переплавки, однако количество образующегося углерода значительно меньше, чем в случае LiCl .

Таблица 1.3 – Состав KCl на всех этапах очистки

Определяемый параметр	Исходная соль	Плавленая соль	После зонной плавки (3 см/ч)	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

Продолжение таблицы 1.3

Определяемый параметр	Исходная соль	Плавляная соль	После зонной плавки (3 см/ч)	Хвостовая часть
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
КОН, мас.%	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Сумма контролируемых примесей, мас.%	≤0,0576	≤0,0657	≤0,0215	≤0,1748

1.3 Методика синтеза оксида лития

Оксид лития синтезировали из $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.» (ОАО «Завод редких металлов», ТУ 6-09-3763-85). В основу методики синтеза были положены две методики термического разложения кристаллогидрата $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, представленные в литературе [43,44].

Методика 1. В кварцевую пробирку загружали $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и вакуумировали при температуре 300°C до остаточного давления 150-200 мм рт. ст. [43]. Затем полученную сухую щёлочь LiOH , после измельчения в фарфоровой ступке, помещали в корундовый тигель и нагревали при непрерывном вакуумировании до 400°C с произвольной скоростью до остаточного давления 5-10 мм рт.ст., а затем – до 900°C в течение 3-4 ч и остаточного давления 1-2 мм рт.ст. Завершали процесс синтеза выдержкой при $950\text{-}1000^\circ\text{C}$ в течение 60 минут. Полученный продукт, согласно авторам методики [43], должен содержать от 96 до 98 мас.% Li_2O (в

зависимости от содержания Li_2CO_3 в исходном LiOH) и не более 0,1 мас.% Al (из корундового тигля).

Методика 2. Процесс разложения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ вели в корундовом стакане внутри герметичной кварцевой пробирки, помещённой в горизонтальную печь [44]. Температуру в печи медленно повышали до 450°C . Процесс разложения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ происходил при 450°C в течение 2 ч. В заключение температуру кратковременно повышали до 800°C для получения Li_2O .

В результате экспериментальной проверки методик 1 и 2 синтеза Li_2O [43,44] было установлено, что:

1. При использовании в качестве тигля корундовой посуды готовый продукт содержит алюминий в пересчете на LiAlO_2 в количестве от 7 до 11 мас.%.

2. Температуры 800°C недостаточно для полного разложения LiOH , либо требуется значительное количество времени для завершения процесса.

Разложение гидроксида лития в никелевом тигле по методике 2, как показали наши эксперименты, приводит к двухфазному продукту светло-серого цвета, состоящему из Li_2O и NiLi_2O_2 (рисунок 1.6). Химический анализ синтезированного продукта показал следующий состав (мас.%): 96,4% Li_2O , 3,2% Li_2CO_3 и 0,2% Ni.

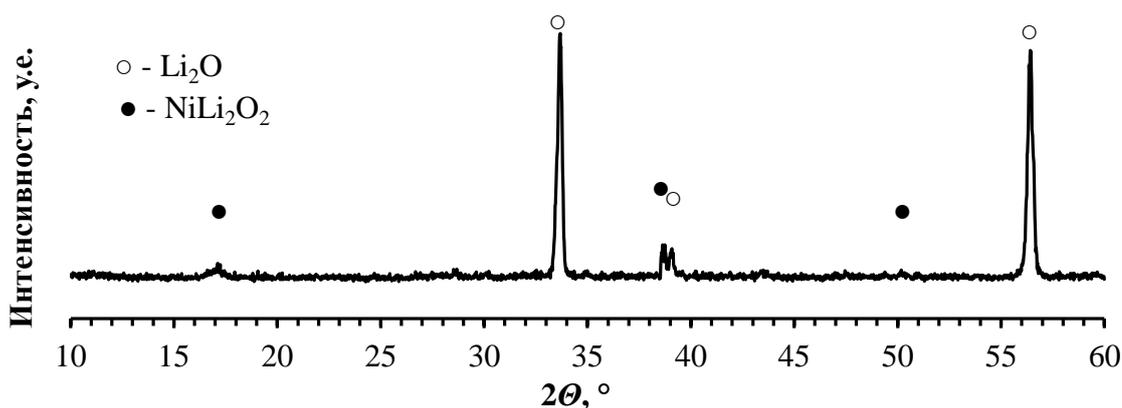
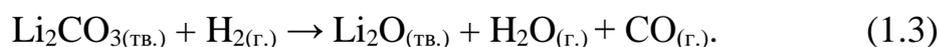


Рисунок 1.6 – Дифрактограмма продукта (Li_2O), полученного термическим разложением LiOH

Для исследования физико-химических свойств расплавов на основе $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ необходим оксид лития высокой чистоты (98-99 мас.%). В связи с этим на

основе апробирования методик [43,44] была разработана методика получения высокочистого Li_2O . В качестве материала тигля использовали оксид магния, который не взаимодействует с LiOH и Li_2O .

Синтез Li_2O проводили термическим разложением безводного химически чистого LiOH под вакуумом при температуре 450-460°C. LiOH практически всегда содержит карбонат лития, который в этих условиях не разлагается до Li_2O . Для удаления Li_2CO_3 из полученного Li_2O необходима высокотемпературная обработка полученного продукта газообразным водородом при температуре 750-800°C. При взаимодействии карбоната лития с водородом образуются оксид лития, вода и оксид углерода (II) по уравнению:



Для получения безводного LiOH его моногидрат сушили под вакуумом при нагревании. В сварной стакан из нержавеющей стали 12X18H10T (объем 0,75 дм³, диаметр 70 мм, высота 220 мм, толщина стенки 1 мм) загружали 250 г $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, стакан помещали в кварцевую пробирку с боковым тубусом (ТУ 21-23-238-88, высота 400 мм, внешний диаметр 80 мм, внутренний диаметр 76 мм). Пробирку сверху закрывали пробкой из вакуумной резины. Внутреннюю поверхность пробки защищали фторопластовой пленкой. Пробирку сверху герметизировали с помощью стального хомута и устанавливали в металлический блок вертикальной печи (6 кВт) с нагревательными элементами из карбида кремния. К тубусу пробирки с помощью силиконовых шлангов присоединяли холодильник для улавливания воды. Холодильник подключали к вакуумной системе и помещали в сосуд Дьюара с жидким азотом. Во избежание разбрасывания гидроксида лития в пробирке в процессе вакуумирования, пробирку вакуумировали постепенно. Для вакуумирования установки применяли форвакуумный пластинчато-роторный маслозаполненный насос PRM-14. Остаточное давление в газовой системе измеряли с помощью теплового вакуумметра Мерадат-ВИТ16Т3 с манометрическим преобразователем ПМТ 6-3М-1.

Пробирку с содержимым нагревали до 80°C за 30 минут и выдерживали при этой температуре около 10 часов. Далее пробирку нагревали до 200°C за 1 час и

выдерживали при этой температуре до полного обезвоживания $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Степень разложения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ контролировали взвешиванием воды, скопившейся в холодильнике, а также по остаточному давлению в газовой системе. После того как было собрано 97-100% воды от теоретического количества по отношению к $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (100,0 мас.%), холодильник отсоединяли от системы без разгерметизации кварцевой пробирки. Пробирку медленно заполняли сухим аргоном («ос.ч.»). После остывания пробирки, стакан с безводным гидроксидом лития извлекали из нее, LiOH пересыпали в полипропиленовый герметичный контейнер и хранили в аргоновом перчаточном боксе.

Для получения Li_2O в тигель из MgO (высота 90 мм; диаметр верхней части 60 мм; диаметр нижней части 55 мм; толщина стенки 3 мм) помещали 110 г безводного LiOH . Тигель с LiOH помещали в тот же стакан из нержавеющей стали, который использовали для обезвоживания $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Стакан с тиглем устанавливали в кварцевую пробирку, далее собирали установку как при сушке $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Пробирку за 3 часа нагревали под вакуумом до температуры 460°C (по показанию терморегулятора) и выдерживали при этой температуре в течение трех суток. Верх пробирки и резиновую пробку охлаждали с помощью вентиляторов. Раз в 6-10 часов холодильник отсоединяли от системы и взвешивали его для определения степени разложения LiOH до Li_2O по количеству сконденсированной воды. После того как было собрано 95-98% воды от теоретически рассчитанного по отношению к LiOH (100,0 мас.%) и остаточном давлении в системе не более 50-60 Па, холодильник отсоединяли от системы. Пробирку под вакуумом нагревали до 800°C за 4 часа. После достижения 800°C Li_2O обрабатывали аргоноводородной смесью ($\text{Ar}+10\%\text{H}_2$). Пробирку заполняли аргоноводородной смесью и выдерживали в течение 10 мин., затем пробирку вакуумировали до остаточного давления 1-2 мм рт.ст. и снова заполняли аргоноводородной смесью. Данную последовательность операций проводили в течение 3 часов. После этого пробирку охлаждали под вакуумом до комнатной температуры, заполняли аргоном и заносили в аргоновый перчаточный бокс. В результате синтеза получался спеченный порошок Li_2O , который легко измельчался в ступке.

Качество синтезированного оксида лития определяли методом рентгенофазового анализа (РФА), атомно-эмиссионного спектрального анализа и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. РФА пробы синтезированного продукта показал, что образец однофазный и состоит из Li_2O . Дифрактограмма продукта синтеза показана на рисунке 1.7.

Массовая доля Li_2O в синтезированном продукте составляет не менее 99 мас.%, Li_2CO_3 не более 0,5 мас.%. В результате элементного анализа было установлено, что синтезированный оксид лития содержит следующие примеси (мас.%): Ca – 0,013; Cr – 0,001; Fe – 0,012; K – 0,016; Mg – 0,047; Na – 0,127; Ni – 0,001; S – 0,002; Si – 0,019. Сумма контролируемых примесей составляет 0,238 мас.%.

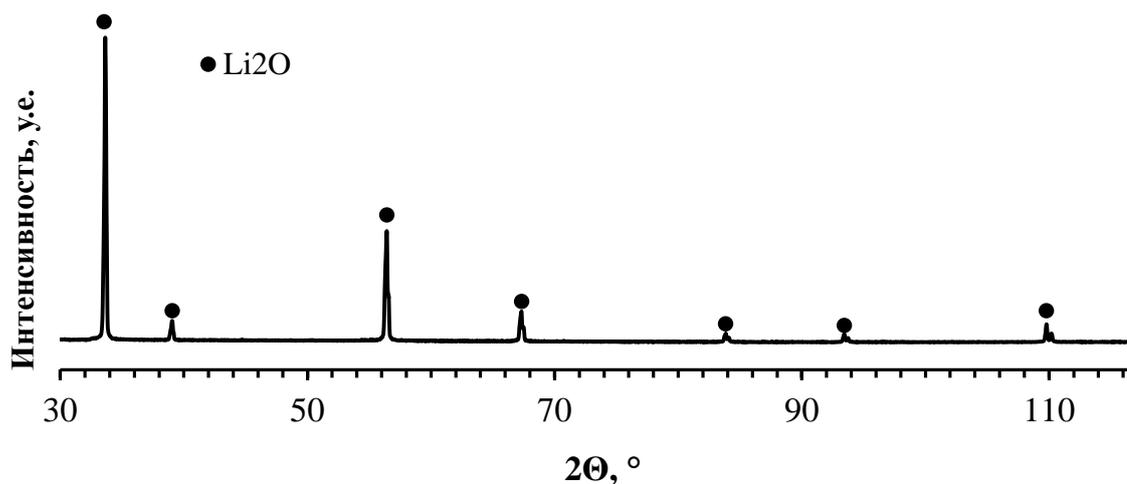


Рисунок 1.7 – Дифрактограмма синтезированного оксида лития

1.4 Выводы к главе 1

Разработана методика очистки хлоридов лития и калия от кислородсодержащих примесей и примесей металлов на установке опытно-промышленного масштаба. Показано, что очистку солей необходимо проводить в три этапа. На первом этапе, путем нагрева солей под вакуумом до температуры

плавания, необходимо удалять адсорбированную влагу и кристаллогидратную воду. На втором этапе расплав солей необходимо обрабатывать сухим 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. На основании экспериментальных исследований для наработки LiCl и KCl была подобрана скорость движения нагревателя установки зонной плавки, равная 3 см/ч, и один цикл зонной плавки. В результате испытаний было наработано более 100 кг чистого LiCl с массовой долей основного вещества не менее 99,80 мас.% и выходом чистой соли более 75%. Очистка KCl методом зонной плавки позволяет получать KCl с содержанием основного вещества 99,98 мас.%

Предложена методика количественной оценки содержания кислородсодержащих примесей методом рН-метрии. Основным показателем качества очищенного хлорида лития является показатель рН водного раствора соли (20 г/дм³ LiCl), который для плавленной соли составлял 8,3-9,0, а для очищенной зонной плавкой – 6,7-6,8. Содержание кислородсодержащих примесей в очищенном хлориде лития, определенное методом рН-метрии, не превышает 0,0005 мас.% в пересчете на Li₂O.

Полученные соли LiCl и KCl отвечают требованиям, предъявляемым к реагентам для электрохимических исследований в расплавленных электролитах (минимальное содержание кислородсодержащих примесей и высокая чистота).

Апробация методик синтеза оксида лития, представленных в литературе, показала невозможность получения Li₂O приемлемой для проведения исследований чистоты (98-99 мас.%). Для получения качественного реагента была разработана методика синтеза оксида лития из моногидрата гидроксида, позволяющая получить Li₂O с массовой долей основного вещества не менее 99% и Li₂CO₃ не более 0,5%.

ГЛАВА 2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ LiCl-KCl-Li₂O И РАСТВОРИМОСТЬ Li₂O В РАСПЛАВАХ LiCl-KCl

Разработка новых технологий и их совершенствование, выбор и обоснование режимов технологических процессов основывается на знании общих физико-химических свойств технологических сред и компонентов. Фазовая диаграмма, а также растворимость компонентов являются важными свойствами системы. Система LiCl-(KCl)-Li₂O широко применяется для химического и электрохимического восстановления оксидов металлов, главным образом – оксидов актинидов [48-50], однако среда является малоизученной.

По системе LiCl-KCl имеется большое количество экспериментальных данных, полученных методом «кривых охлаждения» и визуальным методом. Большая часть результатов систематизирована и представлена в справочнике [51]. По этим данным температура эвтектического превращения в бинарной системе LiCl-KCl находится в интервале от 348 до 359°C и соответствует содержанию LiCl от 58,00 до 59,53 мол.%. Данные экспериментальных работ, представленных в справочнике [51], также хорошо согласуются с данными базы FactSage [52] (рисунок 2.1).

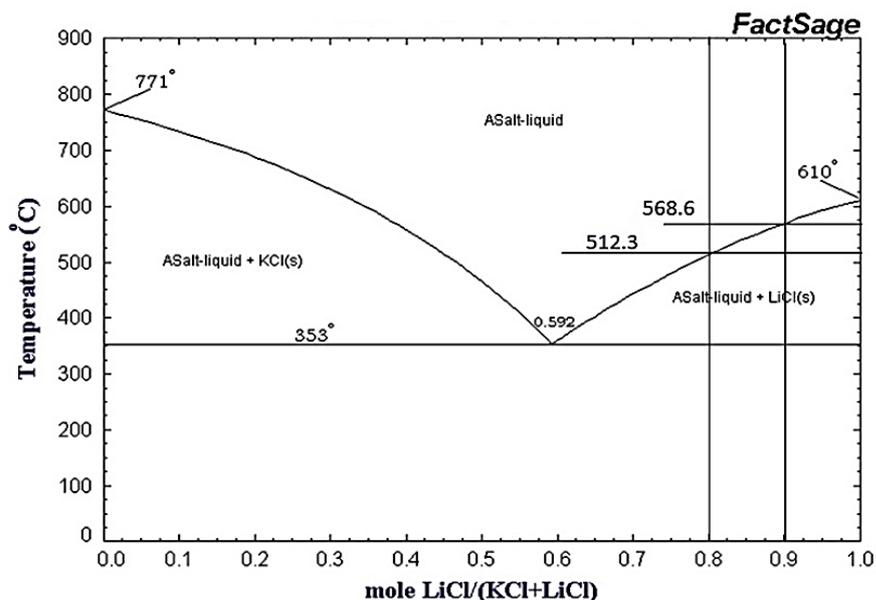


Рисунок 2.1 – Фазовая диаграмма системы LiCl-KCl [52]

Экспериментальные или расчетные данные по фазовым равновесиям в системе $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ в литературе не были найдены. Известна только теоретически рассчитанная по термодинамическим данным базы FactSage фазовая диаграмма бинарной системы $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ с точкой эвтектического превращения при концентрации оксида лития 5,66 мол.% и температуре $591,5^\circ\text{C}$ (рисунок 2.2) [53].

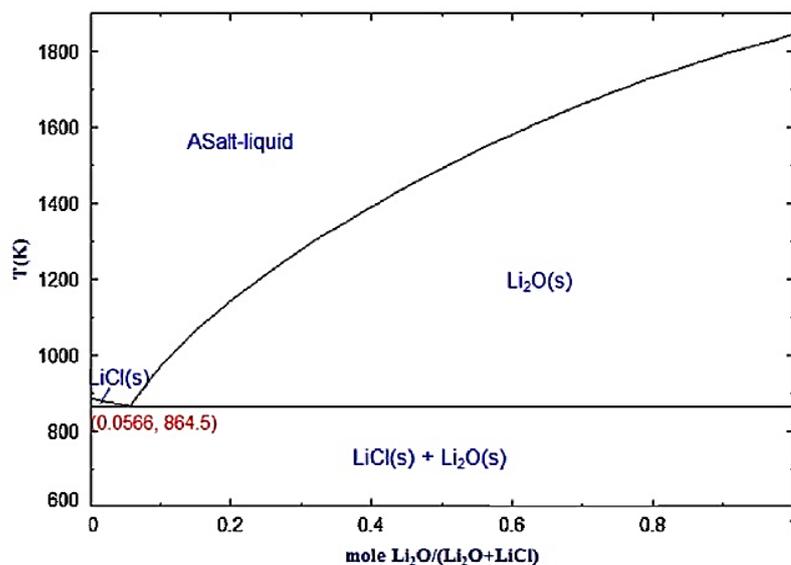


Рисунок 2.2 – Расчетная фазовая диаграмма системы $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ [53]

Процесс растворения оксида лития в расплавах LiCl и KCl исследовали в работах [54-56]. Следует отметить, что экспериментальные данные авторов по величинам растворимости Li_2O в системах LiCl-KCl значительно расходятся, что, возможно, связано как с экспериментальными трудностями при подготовке исходных реагентов из-за их гигроскопичности, так и с несовершенством используемых методик [12].

В работе [54] скорость растворения и растворимость оксида лития в расплавах определяли методом циклической вольтамперометрии. О полном растворении и величинах растворимости Li_2O судили по установившимся значениям пика тока разряда оксид-ионов на стеклоуглеродном электроде [12]. В работе были исследованы следующие составы: LiCl ; $\text{LiCl-(10 мол.%)KCl}$; $\text{LiCl-(25 мол.%)KCl}$ и $\text{LiCl-(41,5 мол.%)KCl}$. Данные о растворимости оксида лития представлены на рисунке 2.3 и в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Растворимость Li_2O в расплавах LiCl-KCl [54]

№	Температура, °C	Отношение LiCl:KCl	Растворимость Li_2O , мол.%
1	400	58,5:41,5	0,7
2	450		0,9
3	500		1,1
4	550		1,3
5	500	75:25	3,66
6	550		4,31
7	600		4,76
8	550	90:10	7,58
9	600		7,75
10	650		7,92
11	600	100:0	9,26
12	650		10,63

Определение растворимости Li_2O по изменению пика тока разряда оксид-ионов, как это предлагается авторами [54], представляется достаточно сложной задачей из-за высокой погрешности метода ($\pm 10\%$) при высоких концентрациях оксида лития [12].

По данным работы [54] можно построить сечения тройной системы $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ с заданным содержанием KCl и, таким образом, исследованная область концентраций Li_2O соответствует заэвтектическим составам этих квазибинарных систем.

Авторы [55,56] для определения величин растворимости Li_2O использовали метод изотермического насыщения исследуемого расплава оксидом лития. Отмечается [55], что равновесие устанавливается в течение 2-3 часов после добавления Li_2O . Концентрацию Li_2O определяли методом кислотно-основного титрования солевых проб, отобранных при различных температурах способом намораживания расплава на холодную стальную трубку [12].

В работе [56], во избежание попадания в пробы не растворившегося избытка Li_2O , пробы расплавов отбирали с помощью фильтра из пористого оксида магния, изготовленного в виде трубки. Растворимость Li_2O в расплаве LiCl при 650°C составила 12,04 мол. %.

Температурные зависимости растворимости Li_2O в расплавах LiCl , LiCl -(10 мол.%) KCl и LiCl -(20 мол.%) KCl по данным работ [54] и [55] показаны на рисунке 2.3. Значения величин растворимости Li_2O в расплаве LiCl , определенные в работах [54] и [55], совпадают (в пределах 6%). Однако, чем выше концентрация KCl в расплаве, тем ниже значения растворимости Li_2O и тем больше разброс экспериментальных данных.

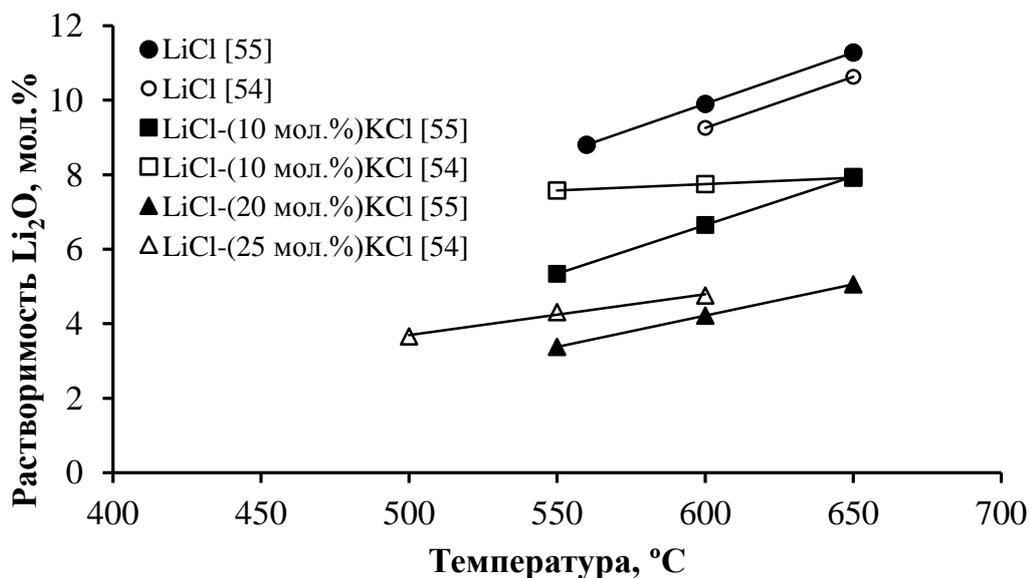


Рисунок 2.3 – Растворимость Li_2O в расплавах LiCl - KCl в зависимости от температуры и состава расплава [54,55]

Температура и состав расплава должны обеспечивать относительно высокую растворимость оксида лития при электролизе расплавов LiCl - KCl - Li_2O . В случае высокой (близкой к насыщению) концентрации оксида лития в расплаве тормозится процесс восстановления окисленного ОЯТ металлическим литием, поскольку скорость восстановления лимитирована диффузией оксида лития из объема восстанавливаемого оксида металла в объем расплава [13]. Кроме того,

поведение оксидов металлов в процессе восстановления зависит от концентрации Li_2O в расплаве [57].

2.1 Методики исследования фазовых равновесий

Изучение фазовых равновесий в расплавах на основе LiCl проводили методом измерения температуры расплава при охлаждении, так называемый метод «кривых охлаждения». Для составов с высоким содержанием Li_2O (5 мол.% и более) дополнительно применяли метод дифференциальной сканирующей калориметрии (прибор NETZSCH STA 449 F1, Jupiter) и метод изотермического насыщения расплава оксидом лития.

Схема герметичной ячейки для проведения исследований методом «кривых охлаждения» представлена на рисунке 2.4.

Навеску LiCl или LiCl-KCl заданного состава в тигле из стеклоуглерода загружали в вертикальную кварцевую пробирку, которую герметизировали сверху с помощью фторопластовой пробки. Пробка имела порты для ввода термодпары и загрузки добавок в расплав и отбора проб. К нижней части пробки прикрепляли теплоотражающие экраны, изготовленные из листового никеля (марка НП2).

Собранную установку помещали в вертикальную печь (6 кВт) с нагревательными элементами из карбида кремния и нагревали до необходимой температуры. В ходе нагрева до температуры 500°C пробирку вакуумировали и периодически (3-5 раз) заполняли сухим аргоном. Давление в газо-вакуумной системе измеряли с помощью теплового вакуумметра Мерадат-ВИТ16Т3 с манометрическим преобразователем ПМТ 6-3М-1. Аргон (марка «ос.ч.») перед подачей в экспериментальную ячейку дополнительно осушали, пропуская через колонки с силикагелем и цеолитом, а затем пропускали через фильтр (LX-03-TLUXE). В ходе эксперимента установка находилась под непрерывным потоком аргона, который подавали со скоростью 1-2 $\text{см}^3/\text{мин}$.

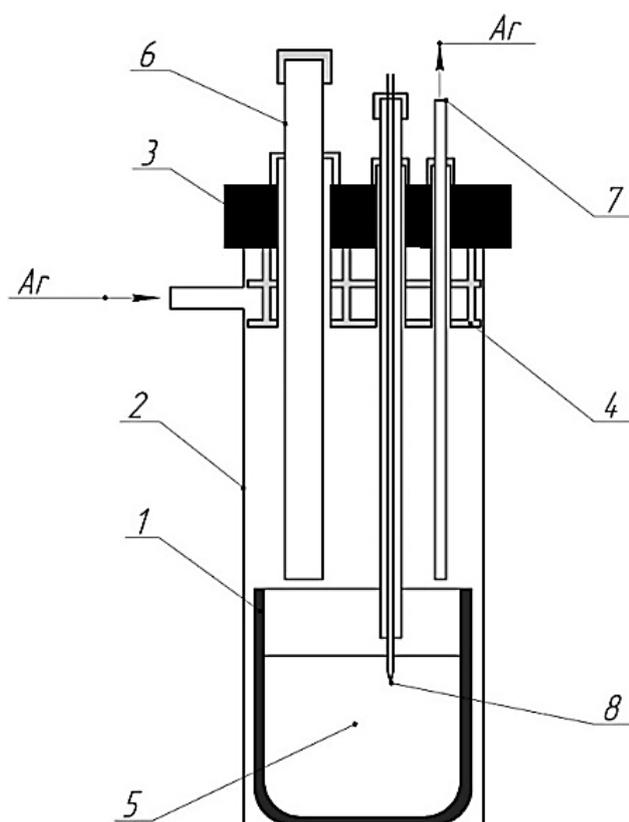


Рисунок 2.4 – Схема установки для исследования фазовых равновесий в системах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ методом «кривых охлаждения»:

1 – стеклоуглеродный тигель; 2 – кварцевая пробирка; 3 – фторопластовая пробка; 4 – теплоотражающие экраны; 5 – исследуемый расплав; 6 – загрузочный порт-пробоотборник; 7 – газоход; 8 – горячий спай термопары

Для измерения температуры расплава применяли образцовую термопару ППО (термоэлектрический преобразователь платинородий(10%Rh)-платиновый (S-тип)) с пределами измерения от 300 до 1200°C, подключённую к цифровому вольтметру GDM-78351 (GW Instek, Тайвань). Прибор подключали к ПК и вели запись измеряемого сигнала со скоростью 1 измерение в секунду.

После плавления соли горячий спай термопары погружали в расплав на глубину 1,5-2,0 см. Измерение температуры фазовых переходов методом «кривых охлаждения» проводили для каждого из базовых составов: LiCl , LiCl - (10 мол.%) KCl и LiCl - (20 мол.%) KCl . Затем, сверяя измеренные значения температуры ликвидуса и солидуса с литературными данными, проверяли корректность методики исследования.

Загрузку навески Li_2O осуществляли через шлюз, выполненный из фрагмента силиконового шланга, с помощью сбрасывателя – запаянной с одной стороны кварцевой капсулы. Процесс присоединения сбрасывателя к шлюзу и его отсоединение сопровождалось пережатием шлюза с помощью зажима. Фотография экспериментальной установки показана на рисунке 2.5.

Продолжительность растворения навески Li_2O составляла от 1 до 6 ч в зависимости от состава расплава и концентрации Li_2O в нём на текущий момент. Для увеличения скорости растворения относительно больших навесок Li_2O (свыше 3-4 мол.%) в системе LiCl-KCl расплав перегревали на 100-150°C выше ожидаемой температуры ликвидуса.



Рисунок 2.5 – Фотографии экспериментальной ячейки для исследования фазовых равновесий в системах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ методом «кривых охлаждения»

После полного растворения навески Li_2O брали пробу расплава на расстоянии 1 см от дна тигля с помощью кварцевой трубки через порт, выполненный из резинового шланга. Пробу соли анализировали методом кислотно-основного титрования.

Температуры фазовых переходов в исследуемой системе определяли по кривым охлаждения (графическая зависимость термо-ЭДС от времени), полученным с помощью термопары, находящейся в расплаве, а также с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. Для ДСК-исследования брали фрагменты проб для химического анализа. Измерения методом ДСК проводили в платиновом тигле в

диапазоне температур от 35 до 650°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Масса образца для проведения анализа составляла 16-19 мг. Измерительную ячейку с образцом продували аргоном со скоростью 20 см³/мин [58]. Данные обрабатывали с помощью программы NETZSCH Proteus.

В случаях, когда из кривых охлаждения не удавалось определить температуру ликвидуса, использовали метод изотермического насыщения расплава оксидом лития. Эксперименты проводили в ячейке для исследования фазовых равновесий методом «кривых охлаждения». В расплавы LiCl и LiCl-KCl вводили избыток Li₂O, выдерживали в течение 5 часов, отбирали пробы и проводили анализ.

Следует отметить, что каждый из использованных методов исследования не лишен недостатков. Тепловой эффект кристаллизации компонента с малой массой может быть незначительным и незаметным на кривых охлаждения. Способ отбора проб при проведении исследований методами изотермического насыщения и «кривых охлаждения» несовершенен: образцы расплава могут содержать частицы нерастворенного Li₂O. Что касается метода ДСК, то могут возникнуть значительные трудности из-за изменения поверхностного натяжения на границе раздела расплавленной соль – дно тигля. Расплав растекается по стенкам тигля, вызывая «высыхание» дна, на котором формируется тепловой поток от образца к термопреобразователю калориметра. В этом случае условия теплоотдачи от расплавленного образца становятся неадекватными по сравнению с рекомендуемым твердым эталонным образцом (сапфиром) [59]. В результате сигнал ДСК дрейфует в эндотермическую сторону. Поэтому безусловно оправдано использование нескольких методов исследования свойств сложных составов.

2.2 Результаты исследований фазовых равновесий

Как было показано в обзоре литературы к главе 2, добавка хлорида калия в систему LiCl-Li₂O позволяет снизить температуру ликвидуса, однако при этом значительно уменьшается растворимость оксида лития. Низкая растворимость

оксида лития в расплаве может стать причиной торможения катодного процесса при электрохимическом восстановлении оксидов металлов в расплавах LiCl-KCl-Li₂O. Поэтому для исследований были выбраны составы с небольшими концентрациями KCl в системе LiCl-Li₂O.

2.2.1 Система LiCl-Li₂O

Зависимости термо-ЭДС термопары от времени при охлаждении расплава LiCl и LiCl с добавкой Li₂O представлены на рисунке 2.6. Почти на всех кривых наблюдается по два перегиба, соответствующих точкам фазовых переходов Ж-(Ж-ТВ) (ликвидус) в высокотемпературной области графика и (Ж-ТВ)-ТВ (солидус) – в области более низких температур.

В чистом LiCl значение измеренной температуры плавления составило 605,0°C, что хорошо согласуется с литературными данными [53,60,61]. При добавлении к LiCl оксида лития происходит уменьшение температуры ликвидуса до эвтектической точки (содержание Li₂O 8,5 мол.%, температура 561°C) (рисунок 2.7, А). Дальнейшее увеличение концентрации Li₂O приводит к относительно резкому повышению температуры ликвидуса (рисунок 2.7, Б). Для заэвтектических составов в системе LiCl-Li₂O четких точек перегиба, соответствующих температуре ликвидуса, не удалось обнаружить (рисунок 2.7, Б, кривые 7 и 8). В этой области составов определяли растворимость оксида лития методом изотермического насыщения расплава в той же экспериментальной установке. Растворимость Li₂O в расплаве LiCl составила 8,5±0,5, 9,8±0,6 и 12,1±0,7 мол.% при температурах 560, 600 и 650°C соответственно. Значение температуры солидуса для всех исследованных составов составляет 557±3°C (рисунок 2.8) [12]. Эвтектический характер кристаллизации в исследованной системе совпадает с литературными данными, однако, полученные значения температуры солидуса оказались существенно меньше значений, представленных в работе [53] (591,5°C).

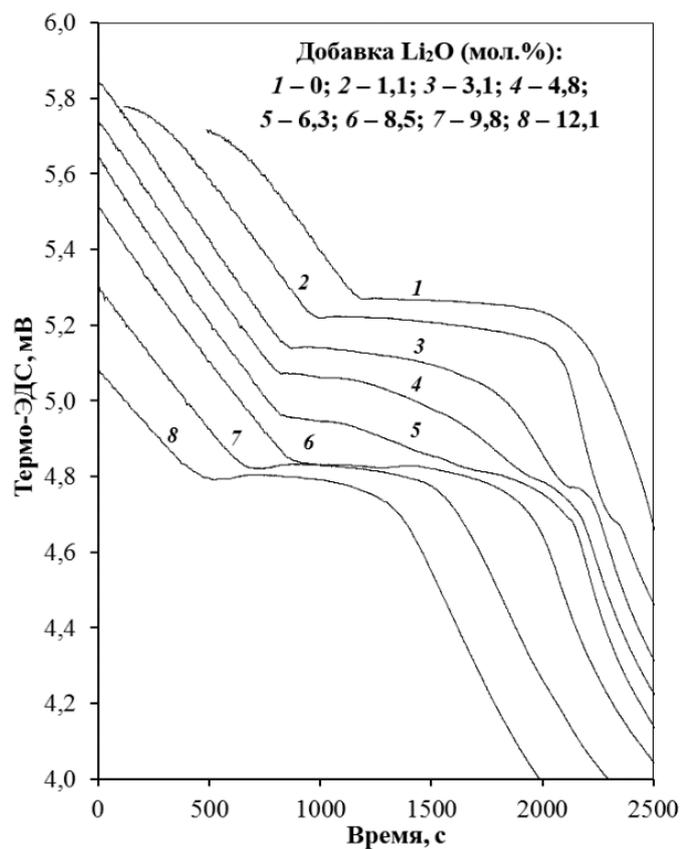


Рисунок 2.6 – Зависимость термо-ЭДС от времени, полученная с использованием термопары ППО, в расплавах LiCl с добавкой Li_2O

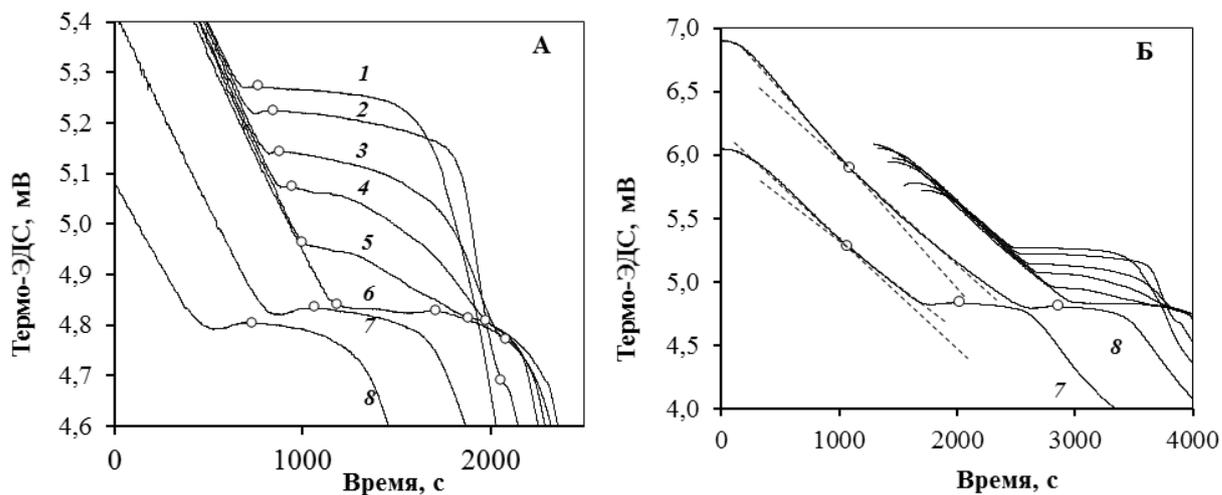


Рисунок 2.7 – Зависимость термо-ЭДС от времени, полученная с использованием термопары ППО, в расплаве LiCl с добавкой Li_2O . Указаны точки ликвидуса.

Добавка Li_2O , мол.%:

А: 1 – 0; 2 – 1,1; 3 – 3,1; 4 – 4,8; 5 – 6,3; 6 – 8,5; 7 – 9,8; 8 – 12,1. Б: 7 – 9,8; 8 – 12,1

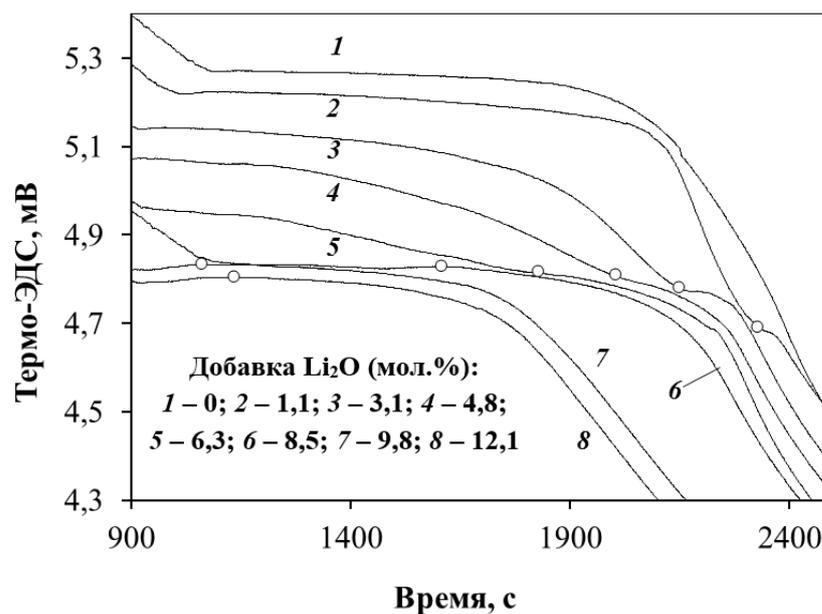


Рисунок 2.8 – Фрагменты зависимости термо-ЭДС от времени, полученные с использованием термопары ППО, в расплаве LiCl с добавкой Li_2O . Указаны точки солидуса

2.2.2 Система $[\text{LiCl}-(10 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$

Общий вид кривых охлаждения квазибинарной системы $[\text{LiCl}-(10 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$ показан на рисунке 2.9. На каждой кривой охлаждения наблюдается по два перегиба, соответствующих началу и концу кристаллизации фаз. Температура ликвидуса системы $\text{LiCl}-(10 \text{ мол.}\%)\text{KCl}$ без добавки оксида лития составила 565°C . Температура ликвидуса в системе $[\text{LiCl}-(10 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$ снижается с увеличением концентрации Li_2O до точки эвтектики (6,0 мол.% Li_2O , 530°C). При дальнейшем увеличении концентрации оксида лития в системе $\text{LiCl}-(10 \text{ мол.}\%)\text{KCl}$ температура ликвидуса резко возрастает. Величина растворимости Li_2O в расплаве $\text{LiCl}-(10 \text{ мол.}\%)\text{KCl}$, определенная методом изотермического насыщения, составила $6,9 \pm 0,4$ мол.% при температуре 620°C . Температуры солидуса исследуемой системы находятся в интервале от 351 до 339°C (рисунок 2.10, Б), их среднее значение составляет $347 \pm 3^\circ\text{C}$. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными для системы $\text{LiCl}-\text{KCl}$

[52]: температура ликвидуса расплава LiCl -(10 мол.%) KCl составляет 566°C , температура солидуса – 353°C .

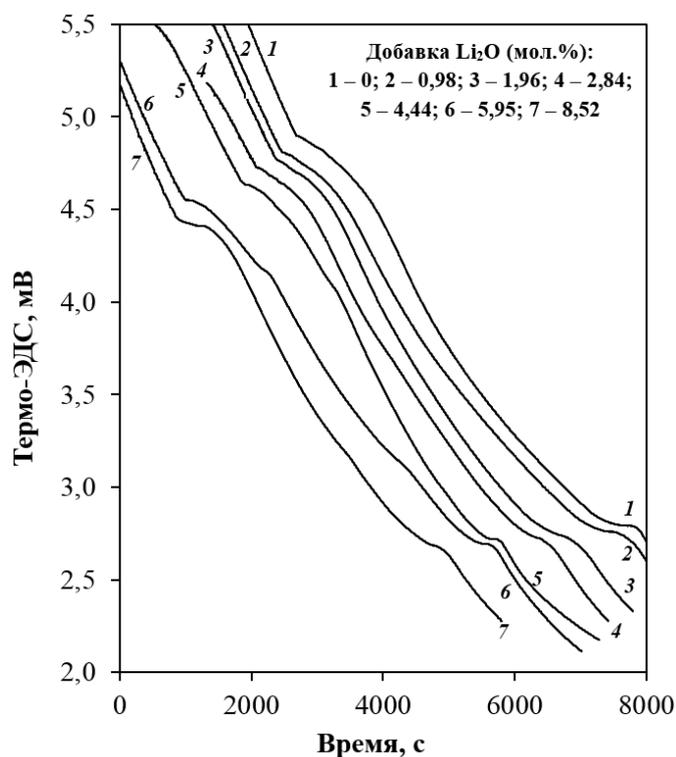


Рисунок 2.9 – Зависимость термо-ЭДС от времени, полученная с использованием термопары ППО, в расплаве LiCl -(10 мол.%) KCl с добавкой Li_2O

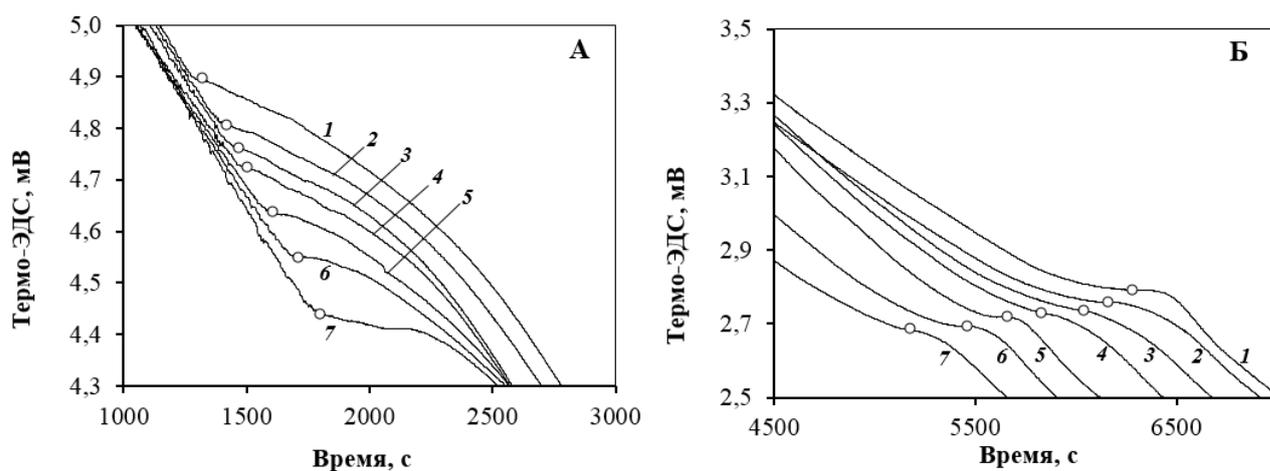


Рисунок 2.10 – Фрагменты зависимости термо-ЭДС от времени, полученные с использованием термопары ППО, в расплаве LiCl -(10 мол.%) KCl с добавкой Li_2O . добавка Li_2O , мол.‰: 1 – 0; 2 – 0,98; 3 – 1,96; 4 – 2,84; 5 – 4,44; 6 – 5,95; 7 – 8,52.

А – ликвидус; **Б** – солидус

2.2.3 Система [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li₂O

Общий вид кривых охлаждения квазибинарной системы [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li₂O показан на рисунке 2.11. С увеличением концентрации KCl в системе LiCl-Li₂O до 20 мол.% происходит снижение температуры ликвидуса (рисунок 2.12 А) относительно составов LiCl-Li₂O без добавки хлорида калия и с добавкой KCl в количестве 10 мол.%. Температура ликвидуса в системе LiCl-(20 мол.%)KCl уменьшалась от 503°C для расплава без добавки оксида лития до 482°C с добавкой 2,5 мол.% Li₂O (рисунок 2.12, А), при этом температура солидуса, как и следовало ожидать, остается постоянной (рисунок 2.12, Б) и находится в интервале от 343,5 до 351,0°C (среднее значение составляет: 347±4°C).

Растворимость Li₂O в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl, определенная методом изотермического насыщения, составила 4,2±0,3 мол.% при температуре 715°C и 4,9±0,3 мол.% при 760°C.

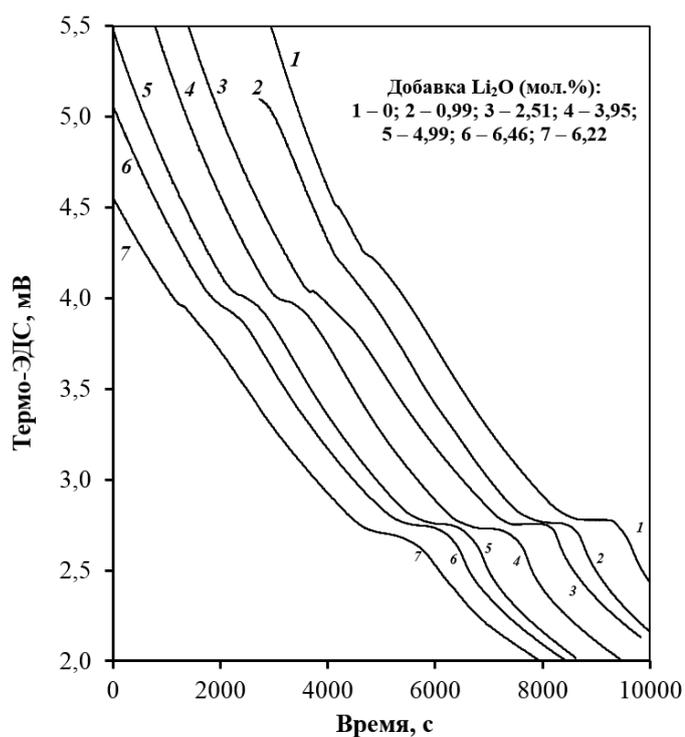


Рисунок 2.11 – Зависимость термо-ЭДС от времени, полученная с использованием термопары ППО, в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl с добавкой Li₂O

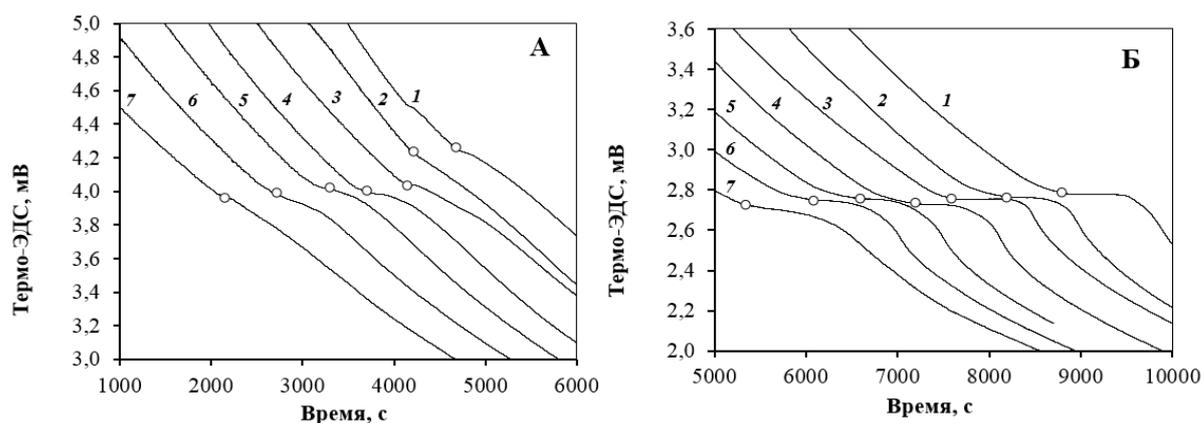


Рисунок 2.12 – Фрагменты зависимости термо-ЭДС от времени, полученные с использованием термопары ППО, в расплаве LiCl -(20 мол.%) KCl с добавкой Li_2O . добавка Li_2O , мол.‰: 1 – 0; 2 – 0,99; 3 – 2,51; 4 – 3,95; 5 – 4,99; 6 – 6,46; 7 – 6,22.

А – ликвидус; Б – солидус

Результаты исследования составов LiCl -(6,3 мол.%) Li_2O , $[\text{LiCl}$ -(10 мол.%) KCl]- (4,8 мол.%) Li_2O , $[\text{LiCl}$ -(20 мол.%) KCl]- (4,9 мол.%) Li_2O методом ДСК представлены на рисунке 2.13. Для всех исследованных составов на ДСК-термограммах наблюдается по два пика, соответствующих температурам ликвидуса и солидуса.

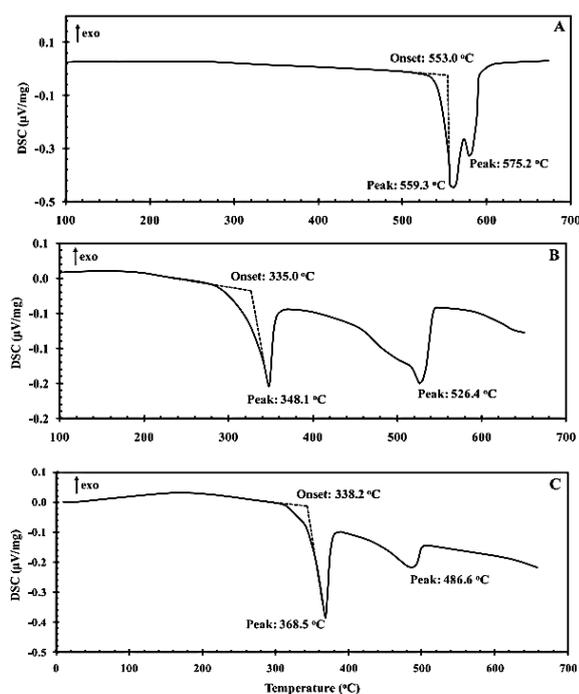


Рисунок 2.13 – ДСК образцов: А – LiCl -(6,3 мол.%) Li_2O , В – $[\text{LiCl}$ -(10 мол.%) KCl]- (4,8 мол.%) Li_2O , С – $[\text{LiCl}$ -(20 мол.%) KCl]- (4,9 мол.%) Li_2O [58]

Температуры ликвидуса и солидуса, определенные из кривых охлаждения, ДСК-термограмм и величин растворимости оксида лития были использованы для построения фазовых диаграмм систем $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ и $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$.

2.2.4 Фазовые диаграммы систем $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ и $[\text{LiCl-KCl}]\text{-Li}_2\text{O}$

Для базовых составов LiCl , $\text{LiCl-(10 мол.%)KCl}$ и $\text{LiCl-(20 мол.%)KCl}$ построены фрагменты фазовых диаграмм в области исследованных концентраций Li_2O : LiCl (до 12,1 мол.%), $\text{LiCl-(10 мол.%)KCl}$ (до 8,5 мол.%) и $\text{LiCl-(20 мол.%)KCl}$ (до 6,5 мол.% Li_2O).

Фазовые диаграммы систем $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ и $[\text{LiCl-KCl}]\text{-Li}_2\text{O}$, полученные методами «кривых охлаждения», ДСК и изотермического насыщения, приведены на рисунках 2.14-2.15. Как видно из рисунков 2.14-2.15, данные, полученные разными методами, хорошо согласуются.

Диаграмма состояния системы $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ имеет вид фазовой диаграммы с простой эвтектикой. Эвтектический характер кристаллизации в двойной системе $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ совпадает с расчетной диаграммой, однако полученные значения температуры солидуса оказались существенно меньше значений, представленных в работе [53] ($591,5^\circ\text{C}$). Для двойной системы $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ линия ликвидуса отвечает фазовому переходу первого рода типа Жидкость + $\text{LiCl}_{\text{ТВ}}$ в доэвтектической области концентраций Li_2O (до 8,5 мол.%) и Жидкость + $\text{Li}_2\text{O}_{\text{ТВ}}$ – для заэвтектических составов. Эвтектическое превращение наблюдается при 8,5 мол.% Li_2O и температуре 561°C .

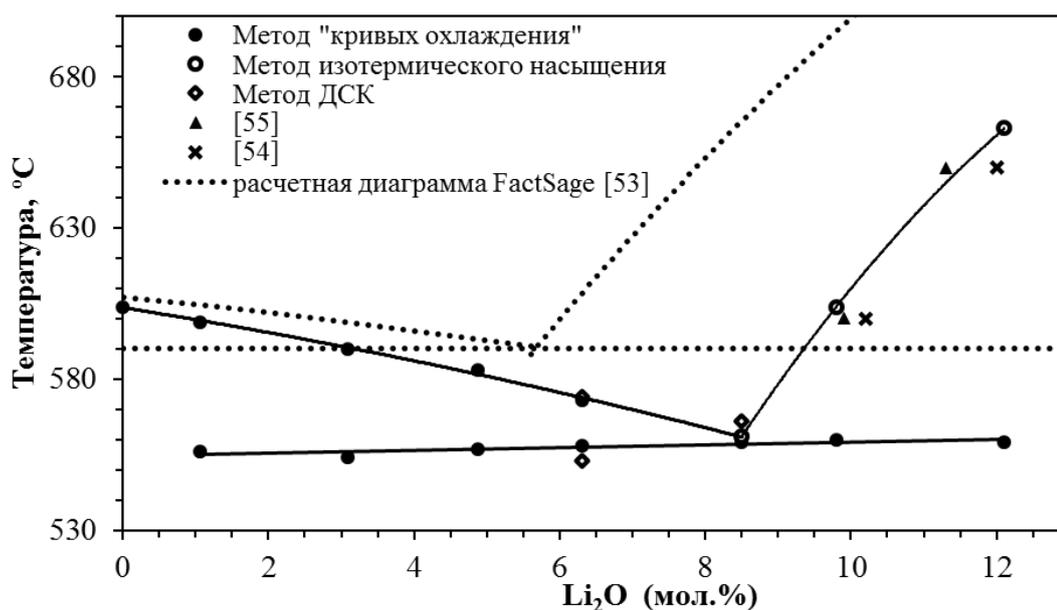


Рисунок 2.14 – Фрагмент фазовой диаграммы LiCl-Li₂O [58]

На рисунке 2.15 представлены квазибираные фазовые диаграммы систем [LiCl-(10 мол.%)KCl]-(0-8,5 мол.%)Li₂O и [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(0-6,5 мол.%)Li₂O. В данных системах линия ликвидуса соответствует фазовому переходу типа Жидкость + LiCl_{тв.} в доэвтектической области концентраций Li₂O и Жидкость + Li₂O_{тв.} – для заэвтектических составов.

Добавка Li₂O в системы LiCl-(10 мол.%)KCl и LiCl-(20 мол.%)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 [LiCl-(10-20 мол.%)KCl]-Li₂O наблюдается фазовое превращение, температура которого не зависит от концентрации Li₂O. Вероятно, данное фазовое превращение соответствует эвтектике двойной системы LiCl-KCl, которая наблюдается при температурах от 348 до 359°C [51].

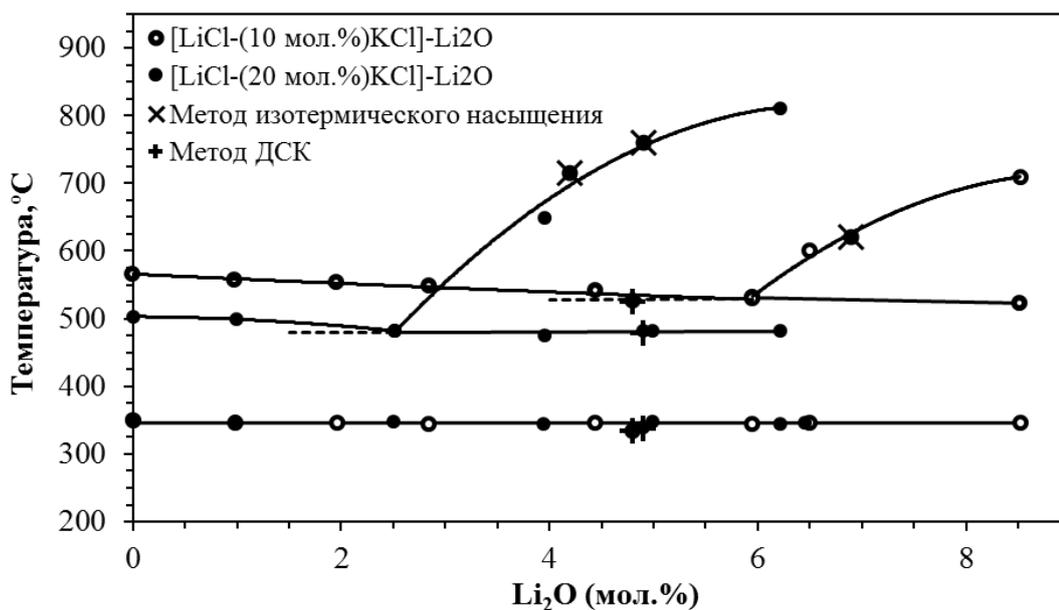


Рисунок 2.15 – Фрагмент фазовой диаграммы систем [LiCl-(10 мол.%)KCl]-Li₂O и [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li₂O [58]

2.3 Методика исследования растворимости Li₂O в расплавах LiCl-KCl

Исследование растворимости Li₂O в расплаве LiCl-KCl проводили в ячейке, показанной на рисунке 2.16. Навески реагентов (120 г) LiCl, KCl и Li₂O (расчет на 15 мол.% Li₂O для LiCl и 10 мол.% для систем с добавкой KCl) взвешивали в аргоновом боксе и помещали в стакан из MgO (1). Стакан загружали в вертикальную кварцевую пробирку (2), которую герметизировали сверху с помощью пробки из газоплотного фторопласта (3). Пробка была снабжена никелевыми теплоотражающими экранами (4). В пробке были изготовлены порты для ввода в ячейку капсулы из MgO (5), термопары (6) и газохода (7).

Капсулу из пористого MgO (5) перед экспериментами истончали алмазными надфилями для увеличения скорости фильтрации расплава. Истонченную капсулу просушивали под вакуумом при температуре 650°C.

Собранную ячейку помещали в массивный металлический блок (для термостатирования) вертикальной печи сопротивления и нагревали до заданной температуры. В ходе нагрева до температуры 500°C ячейку вакуумировали и

периодически (3-5 раз) заполняли сухим аргонем. В дальнейшем в ходе эксперимента ячейка находилась под избыточным давлением аргона 0,01 МПа. В случае необходимости (замена капсулы) через ячейку организовывали непрерывный поток высокочистого аргона со скоростью 25 см³/мин.

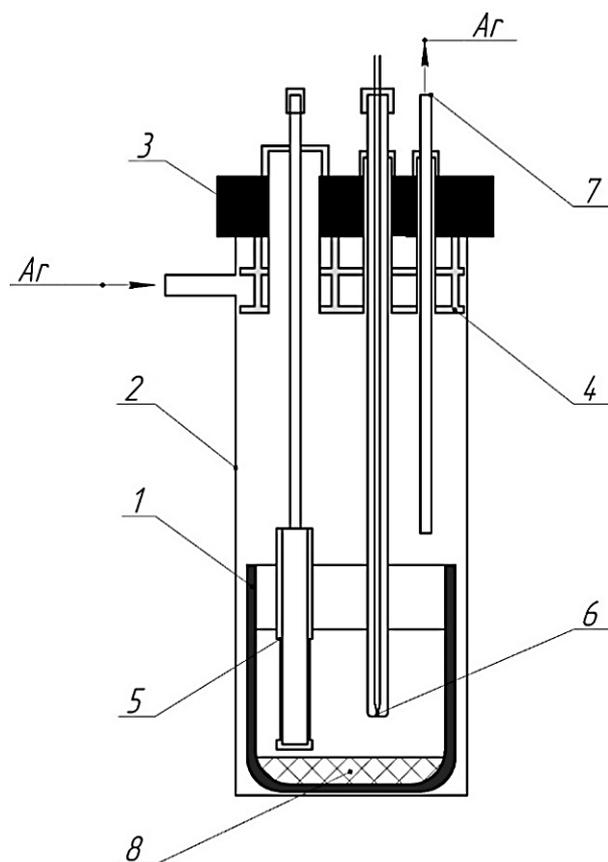


Рисунок 2.16 – Схема ячейки для исследования растворимости Li_2O в расплавах LiCl-KCl :

- 1 – стакан из MgO ; 2 – кварцевая пробирка; 3 – фторопластовая пробка;
 4 – никелевые теплоотражающие экраны; 5 – капсула из пористого MgO ;
 6 – термопара; 7 – газоход; 8 – твердая фаза избыточного Li_2O

После плавления соли горячий спай термопары (в никелевом защитном чехле) погружали в расплав на глубину 1,5-2,0 см. Для измерения температуры расплава применяли образцовую термопару типа ППО ($\text{Pt-Pt}(10\%\text{Rh})$). После стабилизации температуры исследуемый расплав выдерживали в течение 24 часов для насыщения его оксидом лития. В насыщенный по Li_2O расплав погружали

капсулу из пористого MgO. Капсулу выдерживали в расплаве в течение 24 часов. При этом в капсулу происходило натекание расплава, не содержащего взвешенные частицы Li₂O. Экспериментально установлено, что за 24 часа в капсулу натекает 4-5 г расплава. После завершения фильтрации капсулу извлекали из ячейки (в токе аргона) и быстро замораживали расплав. После охлаждения капсулу переносили в аргоновый перчаточный бокс и освобождали расплав от керамики.

Пробы отфильтрованных расплавов анализировали на содержание Li₂O методом кислотно-основного титрования. За результат анализа принимали среднее не менее трех определений проб одинакового состава. Анализ проб проводили по методике измерений массовой доли оксида лития в пробах оксидно-хлоридного расплава (МИ №13-01-2021), утвержденной в ИВТЭ УрО РАН. Методика была разработана в рамках данного диссертационного исследования. Показатель точности анализа (границы относительной погрешности при P=0,95), согласно метрологической экспертизе методики, составляет ±6% для диапазона концентраций оксида лития от 0,5 до 5,0 мас.% включительно.

2.4 Влияние температуры и состава расплава LiCl-KCl на растворимость Li₂O

Величины растворимости Li₂O в расплавах LiCl-KCl, определенные анализом проб фильтратов расплавов, в диапазоне температур 550-650°C показаны на рисунке 2.17 и в таблице 2.2.

В таблице 2.2 сравнены полученные нами данные и литературные данные [54,55] по растворимости Li₂O в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl. Значения растворимости Li₂O в системах LiCl-KCl, определенные изотермическим насыщением расплава оксидом лития с фильтрованием проб жидкого расплава, хорошо согласуются с литературными данными [55], а также с нашими данными, определенными из линий ликвидуса фазовых диаграмм систем LiCl-Li₂O, [LiCl-(10 мол.%)KCl]-Li₂O и [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li₂O.

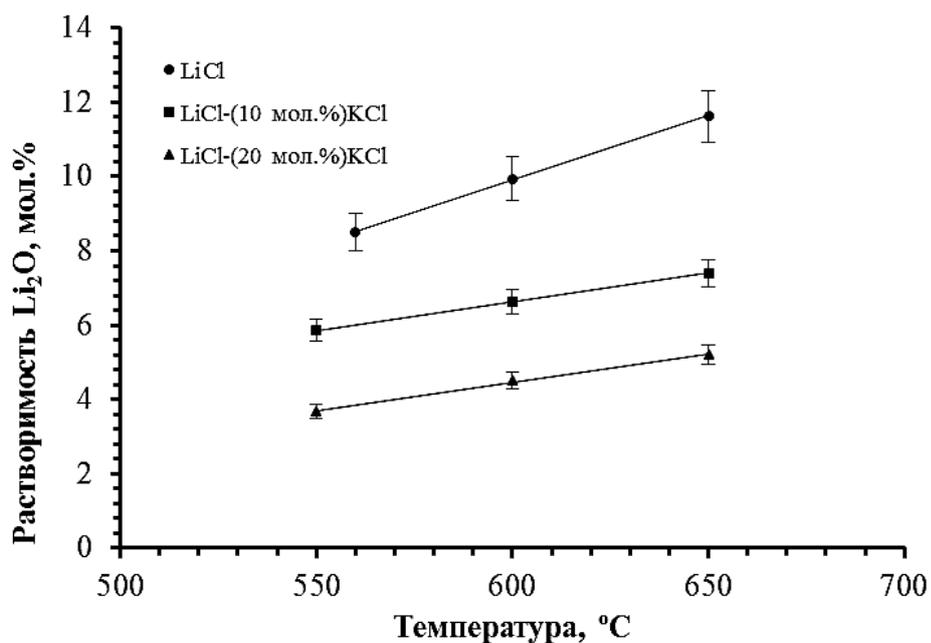


Рисунок 2.17 – Температурная зависимость растворимости Li_2O в расплавах LiCl-KCl

Таблица 2.2 – Растворимость Li_2O в расплавах LiCl-KCl

Система	Т, °C	Растворимость Li_2O , мол.%			
		Наши данные, определённые:		[55]	[54]
		фильтрованием проб расплава	из ликвидуса фазовых диаграмм		
LiCl	560	8,50±0,51	8,47	8,80	-
	600	9,94±0,60	9,68	9,90	9,26
	650	11,62±0,70	11,52	11,28	10,63
LiCl-(10 мол.%KCl)	550	5,85±0,35	6,10	5,34	7,58
	600	6,63±0,40	6,60	6,65	7,75
	650	7,40±0,44	7,22	7,95	7,92
LiCl-(20 мол.%KCl)	550	3,67±0,22	2,98	3,38	-
	600	4,50±0,27	3,34	4,22	-
	650	5,19±0,31	3,76	5,06	-

Величины растворимости Li_2O в системах LiCl и $[\text{LiCl}-(10 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]$, определённые методом изотермического насыщения с фильтрованием проб

жидкого расплава и из линий ликвидуса фазовых диаграмм, в пределах погрешности измерений совпадают. Различия величин растворимости, полученных разными методами, могут быть связаны с временем насыщения расплава оксидом лития, а также захватом твердого оксида лития в процессе пробоотбора в экспериментах по исследованию фазовых равновесий.

Из экспериментальных данных следует, что при снижении температуры и увеличении концентрации KCl растворимость оксида лития в системе LiCl-KCl линейно снижается. Величины растворимости оксида лития во всех исследованных расплавах имеют достаточный для проведения электрохимического восстановления компонентов ОЯТ уровень.

Зависимость растворимости (s , мол.%) Li_2O в расплавах LiCl-KCl от температуры ($^{\circ}\text{C}$) описывается следующими уравнениями:

1) 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) 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) 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 .

2.5 Выводы к главе 2

Методами термического анализа («кривые охлаждения», ДСК и изотермическое насыщение расплава оксидом лития) экспериментально исследованы фазовые равновесия в системах LiCl-(0-12 мол.%) Li_2O , [LiCl-(10 мол.%)KCl]-(0-8,5 мол.%) Li_2O и [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(0-6,5 мол.%) Li_2O . Показано, что эвтектический характер кристаллизации в бинарной системе LiCl- Li_2O совпадает с литературными данными, однако полученные экспериментальные значения состава и температуры точки солидуса оказались существенно меньше расчетных значений. Для двойной системы LiCl- Li_2O линия ликвидуса отвечает

фазовому переходу первого рода типа Жидкость + $\text{LiCl}_{\text{ТВ}}$ в доэвтектической области концентраций Li_2O (до 8,5 мол.%) и Жидкость + $\text{Li}_2\text{O}_{\text{ТВ}}$ – для заэвтектических составов. Установлено, что в системе $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ эвтектическое превращение наблюдается при температуре 559°C и концентрации Li_2O 8,5 мол.%. Для составов $[\text{LiCl}-(10 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$ и $[\text{LiCl}-(20 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$ линия ликвидуса соответствует фазовому переходу типа Жидкость + $\text{LiCl}_{\text{ТВ}}$ доэвтектической области концентраций Li_2O и Жидкость + $\text{Li}_2\text{O}_{\text{ТВ}}$ – для заэвтектических составов. Определены составы и температуры эвтектических превращений в системах $[\text{LiCl}-(10 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$ и $[\text{LiCl}-(20 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$. В системе $[\text{LiCl}-(10 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$ эвтектика наблюдается при температуре 530°C и концентрации оксида лития 6,0 мол.%, в системе $[\text{LiCl}-(20 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$ соответствует 2,5 мол.% Li_2O и 482°C . Температура солидуса исследованных системах $[\text{LiCl}-(10-20 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$ составляет 347°C и соответствует температуре солидуса двойной системы LiCl-KCl .

Показано, что растворимость оксида лития, определённая методом изотермического насыщения с фильтрованием проб расплава, линейно уменьшается при снижении температуры. Добавка хлорида калия в расплав LiCl существенно снижает растворимость Li_2O . Растворимость Li_2O (мол.%) описывается следующими уравнениями:

1) 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) Система $\text{LiCl}-(10 \text{ мол.}\%)\text{KCl}$: $s(\text{Li}_2\text{O})=(1,55\pm 0,01)\cdot 10^{-2}\cdot T - (2,67\pm 0,40)$ в диапазоне температур от 550 до 650°C ;

3) Система $\text{LiCl}-(20 \text{ мол.}\%)\text{KCl}$: $s(\text{Li}_2\text{O})=(1,52\pm 0,08)\cdot 10^{-2}\cdot T - (4,67\pm 0,49)$ в диапазоне температур $550-650^\circ\text{C}$.

Можно констатировать, 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 Li_2O практически в 2,2 раза (при 600°C).

На основе полученных результатов для практического применения могут быть использованы расплавы LiCl- Li_2O с добавкой 10-20 мол.% KCl, при этих концентрациях хлорида калия в системе сохраняется достаточно высокая растворимость Li_2O , а рабочую температуру электролита можно снизить на 50-100 $^\circ\text{C}$.

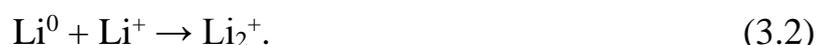
ГЛАВА 3. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПЛАТИНЕ И КЕРАМИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ NiO-Li₂O В РАСПЛАВАХ LiCl-KCl-Li₂O

Одним из важнейших аспектов при разработке и реализации в производственном масштабе процесса электрохимического восстановления оксидов металлов в расплаве солей является выбор материала анода. За последние два десятилетия выполнено большое число экспериментальных исследований в этом направлении. Исследования анодных процессов и поиск анодных материалов, главным образом, проводятся для электролиза фторидно-оксидных и хлоридно-оксидных расплавов. Как уже было отмечено, хлоридно-оксидные расплавы на основе хлорида лития в настоящее время рассматриваются в качестве перспективных сред для восстановления оксидов актинидов, содержащихся в окисленном ОЯТ, до металлов [49]. Процесс восстановления оксидов актинидов литием в расплаве солей лежит в основе технологий переработки ОЯТ в центрах ядерных исследований многих стран. Кроме США (Аргоннская национальная лаборатория) и европейских стран [62-65], в начале 2000-х годов были проведены экспериментальные исследования, как лабораторного, так и опытного и промышленного масштаба в других странах: Японии (Центральный научно-исследовательский институт электроэнергетики) [7,57,66,67], Республике Корея (Корейский научно-исследовательский институт атомной энергии) [50, 68-71], Индии (Центр атомных исследований имени Индиры Ганди) [72-74].

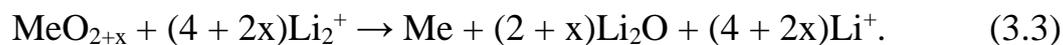
Аппарат электрохимического восстановления оксидов представляет собой электролизер, в котором на твёрдом катоде выделяется металлический литий по реакции:



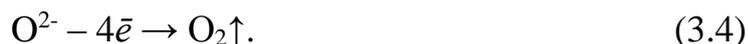
затем металлический литий растворяется в расплаве на основе LiCl:



Растворенный в LiCl металлический литий взаимодействует с окисленным отработавшим ядерным топливом, восстанавливая оксиды компонентов топлива по схеме:



Образующийся в результате реакции (3.3) оксид лития растворяется в расплаве LiCl, а затем оксид-ионы окисляются на аноде до газообразного кислорода:



С учётом условий работы анода в процессе электрохимического восстановления оксидов металлов можно сформулировать общие требования к анодному материалу [75-77]:

- высокая электропроводность, сравнимая с электропроводностью металлических и углеродных анодов;
- химическая и термическая устойчивость в расплаве на основе LiCl с добавкой Li₂O при рабочих температурах;
- химическая стойкость по отношению к кислороду;
- устойчивость к резким колебаниям температуры (термическим ударам);
- длительная механическая прочность (формоустойчивость);
- технологичность конструкции и соединений, простота и надёжность изготовления токоподвода.

Электролизные испытания углеродных материалов показали, что их использование в качестве анода в расплавах LiCl-Li₂O вполне возможно [20,21], но образование карбонат-иона в расплаве LiCl-Li₂O при выделении на аноде CO₂ неизбежно приводило к образованию мелкодисперсной взвеси частиц углерода на катоде и в объеме электролита, что сопровождалось загрязнением восстановленного продукта углеродом.

В качестве перспективных материалов для инертных анодов в последние годы рассматриваются металлические и оксидные керамические электроды [1].

Практически все исследованные металлические аноды, изготовленные из индивидуальных металлов, таких как железо, никель, медь, хром, и сплавов на их основе, за исключением некоторых благородных металлов, являются нестойкими в

оксидно-галогенидных расплавах и окисляются при рабочих температурах электролиза [78-81]. В ходе экспериментальных исследований во всех случаях наблюдается окисление металла с образованием оксидного слоя на поверхности анода, а различие в коэффициентах температурного расширения металлической подложки и оксидного слоя приводит к разрушению последнего и вызывает загрязнение электролита и катодного продукта. Испытания металлических анодов, на поверхности которых предварительно была сформирована электропроводная оксидная пленка, также оказались неудачными: выделяющийся при электролизе кислород диффундировал через слой оксида к металлу и окислял его.

Известно применение платины в качестве анодного материала при получении алюминия в расплавах на основе $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показана высокая стабильность работы платинового анода в условиях электролиза при 750°C и выше [82,83] при высоких рабочих плотностях тока [84].

Традиционно в лабораторных исследованиях процесса электрохимического восстановления оксидов в качестве анода используется платина. Она показала достаточно стабильное электрохимическое поведение в «чистых» условиях – лабораторных экспериментов, свидетельствующих о том, что анодный процесс не является причиной ограничения эффективности электрохимического восстановительного процесса. Однако в процессе электролиза на поверхности платины образуется платинат лития Li_2PtO_3 [85-87], который не препятствует выделению кислорода, но приводит к значительным потерям платины при отслаивании Li_2PtO_3 [88]. При низких концентрациях Li_2O в расплаве происходит электрохимическое растворение платины до ионов Pt^{2+} [86,88]. Анализ литературы по применению платиновых анодов для электролиза оксидно-хлоридных расплавов показал, что мнения разных авторов о процессах, протекающих на платиновом аноде, разнятся. Одни и те же пики на циклических вольтамперограммах относят к протеканию различных процессов.

В качестве альтернативного анода в расплаве $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ для восстановления UO_2 в расплаве $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ был испытан алмаз, легированный бором (BDD) [89]. Рабочая концентрация Li_2O была ограничена относительно

низкой температурой (500°C) и низкой растворимостью Li_2O [89]. Кроме того, рабочая плотность тока для анода из алмаза, легированного бором, намного ниже, чем для платины, что могло быть вызвано более низкой рабочей температурой.

Сообщается [90], что вольфрам может быть потенциальным анодным материалом для восстановления UO_2 в системе $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$. Согласно работе [90], среди различных испытанных металлов вольфрамовый анод обладал достаточной стабильностью в расплаве $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$, которая была обусловлена образованием интеркалированного Li_2O на поверхности вольфрама. Однако следует отметить, что авторы работы [90] использовали только метод хроновольтамперометрии.

Кроме благородных металлов и металлов с оксидными покрытиями в оксидно-хлоридных расплавах были испытаны керамические аноды из оксидов и их смесей [91-93]. Исследования показали, что керамические материалы из оксидов некоторых металлов, а именно: оксидов олова, железа, хрома, никеля, кобальта, цинка, могут применяться в качестве инертных анодов благодаря низкой растворимости в оксидно-галогенидных расплавах.

Керамические аноды $\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,67}\text{MnO}_3$, SrRuO_3 и $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ показали низкую коррозионную устойчивость в расплаве $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$; кроме того, они обладали малой электронной проводимостью [94].

Одним из критериев выбора материала анода в работах [93,95,96] являлась величина растворимости оксида в расплаве. Было установлено, что среди исследованных оксидов никеля, железа, кобальта, цинка, титана и олова наиболее низкой растворимостью $5,1 \cdot 10^{-3}$ и $7,2 \cdot 10^{-3}$ мас.% в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ при 800°C обладают оксид железа (Fe_2O_3) и оксид никеля (NiO), соответственно.

Эксперименты по электролизу расплава $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ выявили постепенное снижение электропроводности керамики из Fe_2O_3 из-за образования на поверхности феррита кальция [96]. О взаимодействии феррита никеля (NiFe_2O_4) с расплавом $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ с образованием LiFeO_2 сообщается в работе [91]. Поэтому керамика на основе Fe_2O_3 и NiFe_2O_4 не может рассматриваться в качестве анодного материала для электролиза оксидно-хлоридных расплавов.

Одним из наиболее перспективных анодных материалов является оксид никеля (II), допированный оксидом лития [95-96]. Близкий к стехиометрии NiO при комнатной температуре является изолятором, а величина его электропроводности существенным образом зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе [97]. При высоком парциальном давлении кислорода решетка NiO становится дефектной по металлу и появляются катионные вакансии. Сопротивление фаз Ni_{1-x}O изменяется в пределах от 106 до 1015 Ом·см [98]. В работах [97,98] сообщается, что введение оксида лития в NiO увеличивает электропроводность последнего на 2-3 порядка, а при высоких температурах – на 4-6 порядков, при этом электропроводность легированных образцов не зависит от парциального давления кислорода. Зависимость электропроводности от содержания Li₂O и температуры изучена в работе [99]: при 650°C и концентрации 2 мас.% Li₂O электропроводность легированного NiO составляет около 12 См/см.

Известно, что электрод NiO-Li₂O в атмосфере кислорода ведёт себя как обратимый кислородный электрод, потенциал которого определяется, в соответствии с уравнением Нернста, активностью ионов O²⁻ и парциальным давлением кислорода в газовой фазе [100].

По результатам анализа экспериментальных данных [93,96] по растворимости индивидуальных оксидов в оксидно-хлоридном расплаве и электролизных испытаний керамических анодов для исследований был выбран анод на основе NiO-Li₂O.

Хорошо известно, что снижение температуры процесса электролиза приводит к увеличению коррозионной стойкости анодных материалов. Добавка KCl в расплав LiCl-Li₂O в количестве 20 мол.% снижает температуру ликвидуса почти на 100°C, при этом растворимость Li₂O в расплаве при 550°C, согласно нашим исследованиям [12,58] и литературным данным [56], достигает 3,67 мол.%. В связи с этим были исследованы анодные процессы на платине и керамическом элеткроде NiO-Li₂O в расплавах LiCl-(20 мол.%)KCl с добавкой Li₂O при температурах 550 и 650°C [101,102].

3.1 Методика эксперимента

Подготовка реагентов к работе подробно описана в главе 1. Экспериментальные исследования проводили в аргоновом перчаточном боксе «Спекс ГБ» (ЗАО «Спектроскопические системы», РФ) с контролируемой атмосферой ($\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$). Очищенные и подготовленные к работе LiCl , KCl и Li_2O перед проведением экспериментальных исследований анодных процессов смешивали в необходимых пропорциях и переплавляли в стеклоуглеродном тигле в аргоновом перчаточном боксе; масса электролита во всех экспериментах составляла 150 г [101,102].

Изучение анодных процессов в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ проводили методами циклической вольтамперометрии, стационарных поляризационных кривых, потенциостатического и гальваностатического электролиза.

Электрохимическая ячейка представляла собой кварцевую пробирку с газоходом для подачи высокочистого аргона из объема перчаточного бокса. Сверху пробирку герметично закрывали фторопластовой пробкой, в которой были изготовлены порты для ввода электродов. Снизу пробки устанавливали теплоотражающие экраны, изготовленные из листового никеля (марка НП2). Контейнером для расплава служил тигель из MgO , который помещали в охранный сосуд из корунда. Все керамические изделия перед экспериментами прокаливали на воздухе при температуре 1300°C для удаления влаги и хранили в аргоновом перчаточном боксе. С помощью мембранного компрессора через боковой штуцер кварцевой пробирки вместе с потоком аргона осуществляли удаление газообразных продуктов электролиза из объема пробирки [101,102].

В качестве рабочих электродов для поляризационных исследований использовали платиновую проволоку диаметром 1,00 мм (чистота 99,99%, ОАО «РЗ ОЦМ», РФ) и керамику $\text{NiO-(2,5 мас. \%)\text{Li}_2\text{O}}$.

Рабочий электрод $\text{NiO-(2,5 мас. \%)\text{Li}_2\text{O}}$ синтезировали из соответствующих количеств $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (содержание NiO 58,3 мас.%, марка «ч.д.а.»),

ОАО «Уральский завод химических реактивов», РФ) с $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (марка «х.ч.», ОАО «Завод редких металлов», РФ). Для этого навеску $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде, смешивали с необходимым количеством $\text{NiCO}_3\cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Суспензию досуха упаривали в стеклоуглеродной чаше, сухую гомогенную шихту помещали в корундовый тигель и прокачивали при температуре 600-650°C до прекращения выделения CO_2 . Гомогенную смесь $\text{NiO-Li}_2\text{CO}_3$ спекали при температуре 900°C в течение 8 часов. После этого синтезированный порошок $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ измельчали и прессовали в цилиндры для получения электродов. Одноосное прессование проводили при давлении 375 МПа, в качестве связки для прессования керамики $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ использовали водный раствор поливинилового спирта (10 мас.%). Спрессованные образцы обжигали в печи сопротивления при температуре 1350°C в течение 6 часов. Полученные образцы керамических анодов имели диаметр $9,0\pm 0,1$ мм и высоту $40,0\pm 1,0$ мм. Атомно-эмиссионным спектральным анализом с индуктивно-связанной плазмой определяли в них концентрацию лития, которая в пересчете на Li_2O составляла $2,51\pm 0,05$ мас.%. Синтезированные образцы показаны на рисунке 3.1. Токоподводом к керамическому аноду служила платиновая проволока диаметром 1 мм.



Рисунок 3.1 – Фотографии анодов $\text{NiO-(2,5 мас.}\%\text{)Li}_2\text{O}$

Потенциал рабочего электрода измеряли относительно свинцового электрода сравнения, который представлял собой свинец (марка С0), находящийся под слоем расплава (30 мол.%) $\text{PbCl}_2\text{-[LiCl-KCl]}_{\text{эвт}}$. Контейнером для электрода сравнения

служил чехол из MgO. Потенциалосъемником служила молибденовая проволока диаметром 1,0 мм ($\geq 99,96$ мас.%, марка МЧ, РФ), экранированная от контакта с хлоридным расплавом керамической трубкой из MgO [101,102].

Противоэлектродом (ПЭ) служил расплавленный свинец (марка С0), помещенный в чехол из керамики MgO. В чехле над расплавленным свинцом изготавливали сквозные отверстия, которые обеспечивали электролитический контакт католита с объёмом расплава в тигле. В качестве токоподвода к свинцу использовали молибденовую проволоку диаметром 1,0 мм ($\geq 99,96$ мас.%, марка МЧ), изолированную от расплава трубкой из MgO. Конструкция катодного узла обеспечивала выделение лития в катодном процессе на границе свинец-солевой расплав с образованием сплава Pb-Li [101,102].

Для измерения температуры расплава использовали термопару типа ППО (Pt-Pt(10%Rh)), подключённую к цифровому вольтметру GDM-78351 (GW Instek, Тайвань). Во всех измерениях колебания температуры электролита не превышали $\pm 3^\circ\text{C}$. Поляризационные исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT-302N (Metrohm, Нидерланды) [102].

Подготовленную к исследованиям ячейку помещали в печь сопротивления перчаточного бокса и включали нагрев. После достижения рабочей температуры печи (по показаниям терморегулятора) в расплав погружали термопару и точно устанавливали температуру расплава. После стабилизации температуры расплав выдерживали под протоком аргона в течение 1 часа для растворения Li_2O [102]. Перед измерениями отбирали пробы расплава с помощью кварцевого пробоотборника через газоход кварцевой пробирки.

Электрохимическая ячейка для потенциостатического электролиза с анодами из Pt и NiO-Li₂O была аналогична электрохимической ячейке, описанной выше. Для улавливания кислорода, образующегося в процессе электролиза, был изготовлен анодный узел, схематично показанный на рисунке 3.2. Анодный узел состоял из трубки MgO, кварцевой трубы, кварцевого тройника и электрода. Трубку из MgO длиной 70 мм, толщиной стенки 1,5 мм и диаметром 15 мм вставляли в кварцевую трубу большего диаметра. Трубки из MgO и кварца имели

отверстия для их соединения с помощью платиновой проволоки. Электрод устанавливали на 2-3 мм выше нижнего края трубки из MgO. Газ из ячейки откачивали с помощью мембранного компрессора и подавали в автоматический регулятор парциального давления кислорода Zirconia-M (ООО «Исследовательские Технологии», РФ). Автоматический регулятор парциального давления кислорода работал в режиме измерения концентрации молекулярного кислорода в газовой фазе [101].

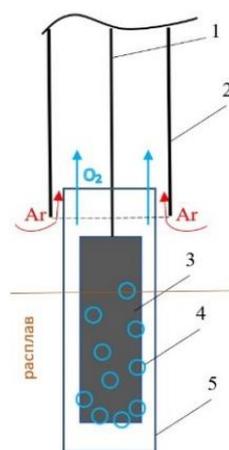


Рисунок 3.2 – Схематичное изображение нижней части анодного узла для потенциостатического электролиза:

1 – платиновый токопровод к аноду; 2 – кварцевая труба; 3 – анод; 4 – пузырьки кислорода; 5 – трубка из MgO

3.2. Поляризационные измерения в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl

Поляризационные измерения в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl, не содержащем Li₂O, проводили методом циклической вольтамперометрии. На рисунке 3.3 показана циклическая вольтамперограмма, полученная на молибдене для калибровки электрода сравнения в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl при температуре 650°C. Развертку потенциала проводили от потенциала разомкнутой цепи до минус 2,35 В относительно свинцового электрода сравнения. Из рисунка 3.3 видно, что при потенциале минус 2,23 В относительно электрода сравнения наблюдается

резкое увеличение тока в катодной области, связанное с выделением металлического лития на электроде согласно уравнению (3.1).

При обратной развертке потенциала происходит растворение металлической фазы:



Потенциал пары Li^+/Li в исследуемом расплаве составляет минус 2,24 В относительно потенциала свинцового электрода сравнения. Следует отметить, что используемый электрод сравнения отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью потенциала. В данной работе все потенциалы представлены относительно потенциала пары Li^+/Li .

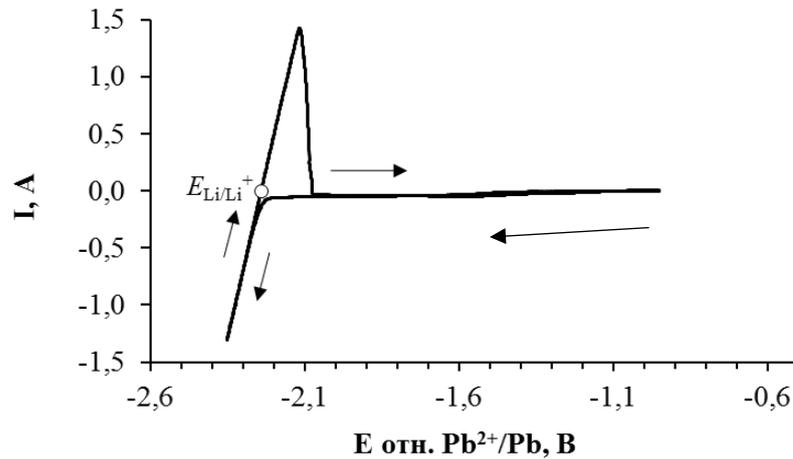


Рисунок 3.3 – Циклическая вольтамперограмма, полученная на молибденовом электроде в расплаве LiCl -(20 мол.%) KCl , температура 650°C , скорость развертки потенциала 0,1 В/с

Ниже представлены уравнения реакций, которые могут протекать в электрохимической ячейке при электролизе расплава на основе LiCl при использовании платинового анода, а также условные стандартные потенциалы этих реакций при температуре 650°C , рассчитанные из термодинамических данных [103]:





Анодная циклическая вольтамперограмма, полученная с использованием платинового электрода, в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl, показана на рисунке 3.4. Из поляризационной кривой видно, что в области потенциала около 3,0 В наблюдается резкое увеличение тока, связанное с электрохимическим растворением платины по реакции (3.6), поскольку на аноде в первую очередь будет протекать электродный процесс с наименьшим по абсолютной величине электродным потенциалом. На обратном ходе кривой наблюдается катодная волна при потенциале 3,04 В, обусловленная восстановлением ионов Pt^{2+} до металлической платины [102].

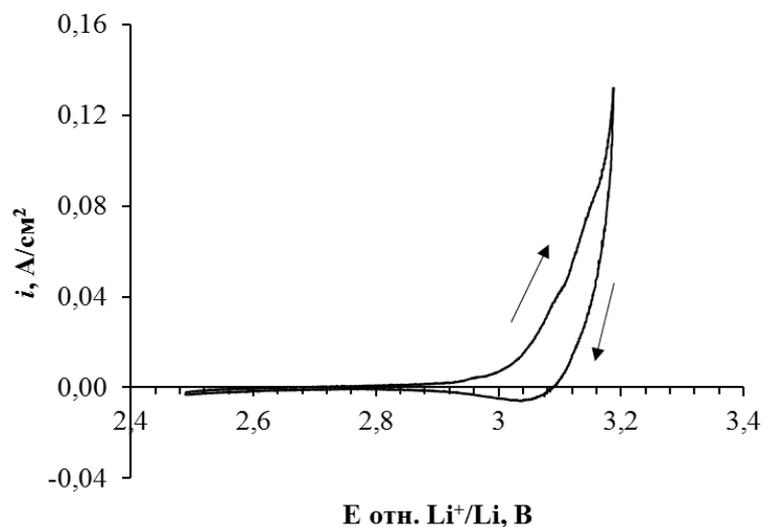


Рисунок 4 – Циклическая вольтамперограмма, полученная на Pt аноде в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl, температура 650°C, скорость развертки потенциала 0,1 В/с

Условный стандартный потенциал растворения Pt по реакции (3.6), рассчитанный по термодинамическим данным, составляет 3,08 В при температуре 650°C, что хорошо согласуется с величиной 3,05 В, определенной по поляризационным измерениям. Аналогичные поляризационные зависимости анодного растворения Pt получены при 550°C. Потенциалы растворения платины (рассчитанный из термодинамических данных и полученный экспериментально) составили 3,13 и 3,14 В соответственно [102].

Анодная циклическая вольтамперограмма, полученная с использованием электрода NiO-(2,5 мас.%)Li₂O, в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl при температуре 650°C, показана на рисунке 3.5.

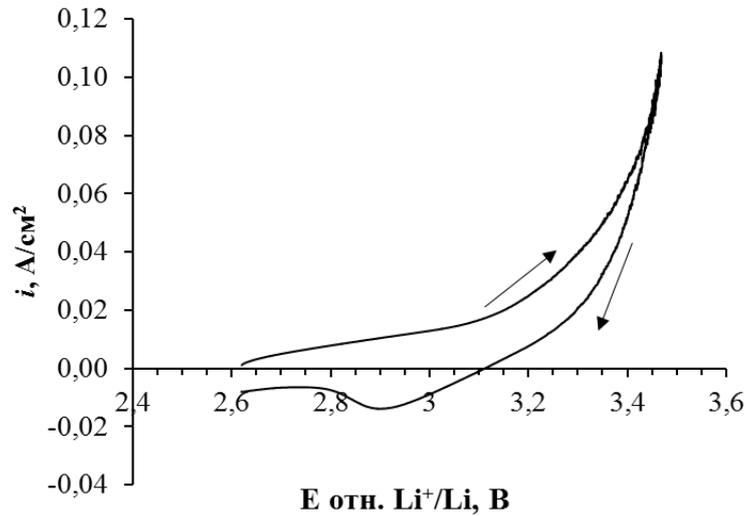
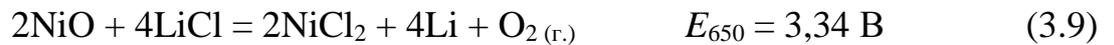


Рисунок 3.5 – Циклическая вольтамперограмма, полученная на аноде NiO-Li₂O в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl, температура 650°C, скорость развертки потенциала 0,1 В/с

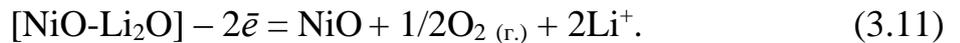
Значительное увеличение тока происходит при потенциалах положительнее 3,1 В. Суммарно электродные реакции, которые могут протекать на аноде из NiO-Li₂O при электролизе расплава LiCl-KCl, можно представить следующими уравнениями:



Незначительный ток при потенциалах положительнее окисления оксид-ионов, наблюдаемый вплоть до 3,1 В, может быть связан с электрохимическим разложением Li₂O, входящего в состав керамического электрода. Это явление экспериментально наблюдалось нами при электролизе расплавов LiCl-KCl-Li₂O с низким содержанием оксид-ионов при анодных плотностях тока выше предельной плотности тока окисления ионов O²⁻. Длительный электролиз в подобных условиях приводит к сильному уменьшению электропроводности анодного материала и

изменению цвета поверхности анода с черного на зеленый. В работе [104] сообщалось, что при электролизе расплава $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ с использованием анода $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ при высоких анодных плотностях тока электрод покрывается зеленым налетом, состав которого согласно данным рентгенофазового анализа соответствует NiO стехиометрического состава.

Принимая во внимание вышесказанное, уравнение для анодной реакции электрохимического разложения керамического электрода можно представить следующим образом:



Также возможно растворение электрода при больших анодных потенциалах по реакции (3.9). Авторы работы [104] анализировали газовую фазу на присутствие Cl_2 при электролизе расплава $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ с анодом $\text{NiO-Li}_2\text{O}$. Отмечалось, что количество хлора в выходящем из ячейки газе было невелико. Таким образом, разрушение анода протекает преимущественно по реакции (3.11).

Пик, появляющийся при обратной развертке потенциала, вероятнее всего, связан с восстановлением кислорода, адсорбированного на поверхности электрода.

Из проведенных исследований следует, что потенциал растворения керамического электрода $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ положительнее на 100 мВ, чем потенциал растворения Pt, что несомненно является преимуществом оксидного анодного материала.

3.3 Анодные процессы на платиновом электроде в расплавах

[LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li₂O

Исследование анодных процессов на платиновом электроде методом циклической вольтамперометрии.

Анодные процессы, протекающие на платиновом электроде в расплавах $\text{LiCl-(20 мол.%)KCl}$ с добавкой (1,58-1,64 мол.%) Li_2O , были исследованы методом циклической вольтамперометрии. Типичные циклические вольтамперограммы,

полученные на Pt электроде при температурах 650 и 550°C, показаны на рисунках 3.6 и 3.7. Развертку потенциала электрода проводили от потенциала разомкнутой цепи в положительную область до 3,0 В относительно потенциала пары Li^+/Li .

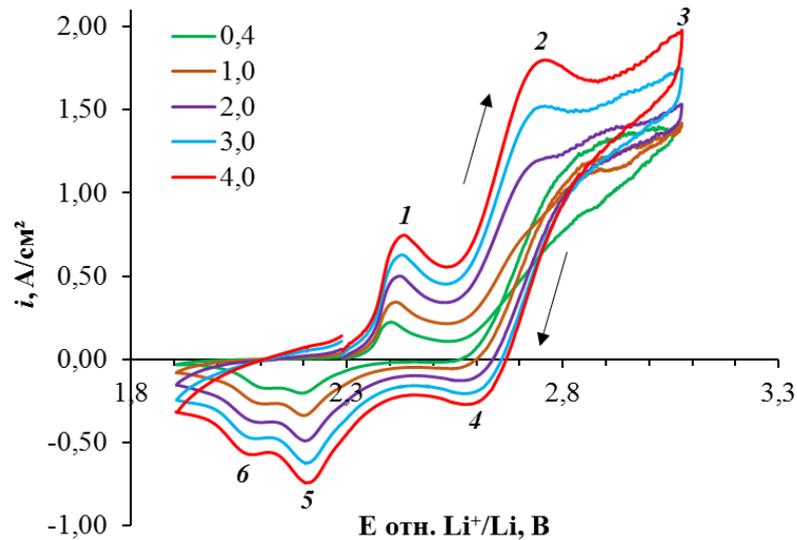


Рисунок 3.6 – Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt аноде в расплаве $[\text{LiCl}-(20 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-(1,58 \text{ мол.}\%)\text{Li}_2\text{O}$, температура 650°C. Скорость развертки потенциала (В/с) указана на рисунке

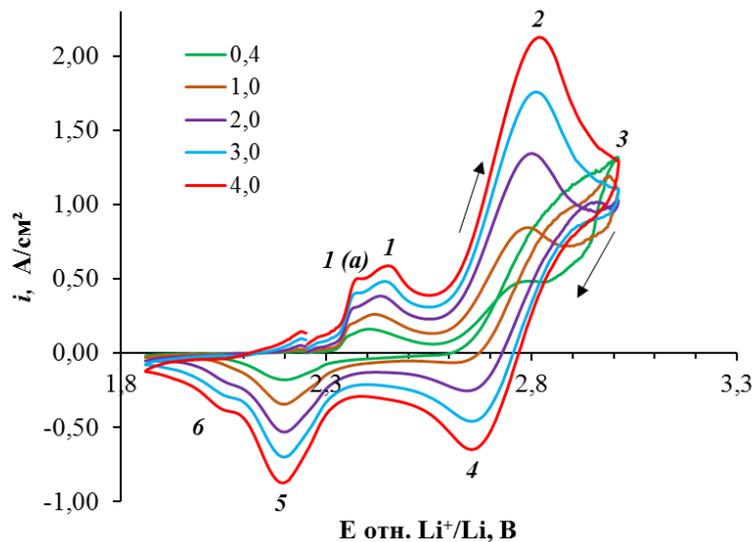
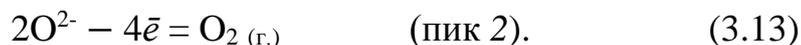


Рисунок 3.7 – Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt аноде в расплаве $[\text{LiCl}-(20 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-(1,64 \text{ мол.}\%)\text{Li}_2\text{O}$, температура 550°C. Скорость развертки потенциала (В/с) указана на рисунке

На всех вольтамперограммах при прямой и обратной развертках наблюдается несколько пиков. В работах [68,85-87] обсуждается природа этих пиков. Согласно данным работ [68,85-87], пики 1 и 2 соответствуют следующим электродным реакциям:



В данной работе природу пиков 1 и 2 устанавливали с помощью потенциостатического электролиза при потенциале пика тока. Перед электролизом на Pt аноде была получена циклическая вольтамперограмма со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с для определения потенциала пика тока 1. Потенциостатический электролиз при потенциале пика 1 (2,41 В) проводили в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(2,29 мол.%)Li₂O в течение 15 ч при температуре 650°C. Электрод был изготовлен в виде плоской пластины с общей площадью поверхности 1,52 см². После эксперимента электрод с продуктом электролиза был многократно промыт в дистиллированной воде для удаления электролита. В результате потенциостатического электролиза на Pt была получена рыхлая желтая пленка, которая была непрочно сцеплена с платиновой подложкой. Фотографии анода до и после электролиза показаны на рисунке 3.8.

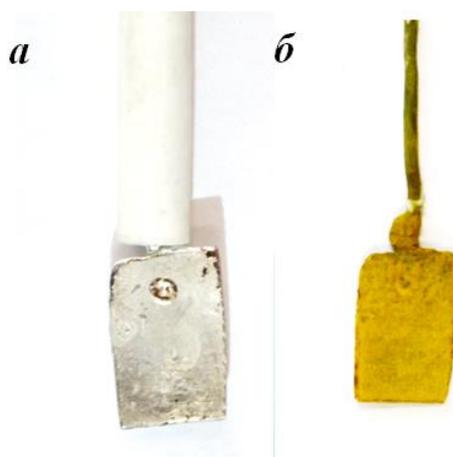


Рисунок 3.8 – Платиновый анод до (а) и после (б) потенциостатического электролиза при потенциале 2,41 В в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(2,29 мол.%)Li₂O при температуре 650°C [102]

Рентгенофазовый анализ (рисунок 3.9) показал, что продуктом электролиза является платинат лития (Li_2PtO_3). После электролиза Li_2PtO_3 механически удалили с поверхности электрода, незначительные остатки Li_2PtO_3 удаляли обработкой раствором HCl (12 моль/дм³) при температуре 80°C по методике, представленной в работе [105]. По изменению массы электрода до эксперимента и после удаления продукта электролиза была оценена скорость образования Li_2PtO_3 при потенциале 2,41 В, которая составила 6,3 мг/(см²·ч). Скорость окисления платины, рассчитанная из скорости образования Li_2PtO_3 , в условиях эксперимента составляет 4,96 мг/(см²·ч). В условиях выделения на электроде кислорода, окисление Pt анода будет, очевидно, выражено в большей степени, так как платинат лития плохо сцеплен с подложкой и газовыделение на поверхности анода будет способствовать отслаиванию Li_2PtO_3 . Также следует обратить внимание на пик плотности тока образования платината лития в зависимости от температуры. Поскольку вольтамперограммы (рисунки 3.6 и 3.7) были сняты при одинаковых концентрациях Li_2O , можно качественно сравнить скорость образования Li_2PtO_3 при одинаковых скоростях развертки потенциала. Для анодного процесса при 650°C плотность тока пика I примерно в 1,4 раза больше, чем пик плотности тока этого же процесса при 550°C. Таким образом, снижение температуры электролита на 100°C позволит снизить скорость окисления платины [101,102].

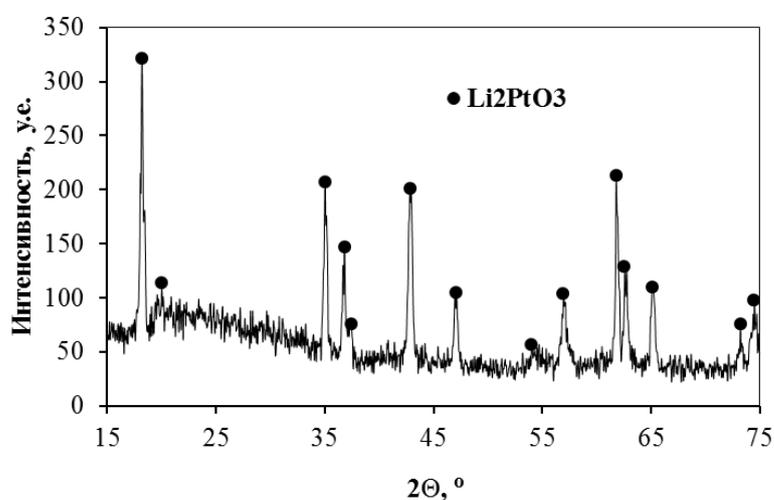


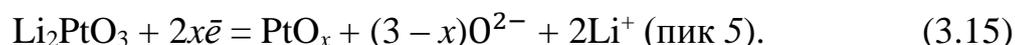
Рисунок 3.9 – Дифрактограмма продукта, полученного на Pt аноде в результате потенциостатического электролиза при потенциале 2,41 В [102]

В литературе [82,87] показано, что при электролизе оксидно-галогенидных расплавов с платиновыми анодами образуются кислородсодержащие соединения платины. В работе [82] сообщается об окислении платины до Pt_xO в расплаве $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ при температуре $750^\circ C$. Похожая ситуация наблюдается и в расплавах $CaCl_2-CaO$ при температуре $810^\circ C$. В этой системе Pt окисляется до Pt_3O_4 [87]. Таким образом, при электролизе оксидно-галогенидных расплавов с платиновыми анодами происходит окисление электродного материала с образованием кислородсодержащих соединений платины [102].

Циклические вольтамперограммы, аналогичные нашим, получены в работе [106]. Мы полагаем, что предпик *Ia*, вероятнее всего, связан с образованием соединения платины с кислородом, в котором степень окисления платины меньше 4. Эту электрохимическую реакцию можно описать уравнением:



Пик 5, появляющийся при обратной развертке потенциала при 2,20 В, соответствует катодному восстановлению Li_2PtO_3 :



Пик 6 при потенциале 2,05-2,10 В соответствует катодному процессу восстановления соединения PtO_x до металлической платины:



Наша трактовка механизма восстановления платината лития до металлической платины согласуется с данными работы [107]. Авторы работы [107] так же предполагают стадийное восстановление Li_2PtO_3 до Pt в расплаве $LiCl-Li_2O$.

Таким образом, как и образование Li_2PtO_3 в анодном процессе, так и процесс его катодного восстановления, протекают в две стадии. Поэтому уравнение (3.12) отражает лишь суммарную реакцию процесса окисления платины [101,102].

Потенциостатический электролиз при потенциале пика тока 2 проводили при 2,80 В в расплаве $[LiCl-(20 \text{ мол.}\%)KCl]-(2,29 \text{ мол.}\%)Li_2O$ при температуре $650^\circ C$ в ячейке для потенциостатического электролиза. В качестве электрода использовали платиновую пластину площадью $1,52 \text{ см}^2$. Во время электролиза проводили качественный анализ газовой фазы на наличие молекулярного кислорода. В

процессе электролиза происходило значительное увеличение концентрации O_2 в выходящем из ячейки аргоне от фоновой концентрации в перчаточном боксе (8-10 ppm O_2) до десятых долей объемного процента. Зависимость тока на платиновом аноде и концентрации O_2 в газовой фазе во время эксперимента показана на рисунке 3.10. Снижение тока и концентрации молекулярного кислорода в газовой фазе в процессе электролиза связано с уменьшением концентрации Li_2O в расплаве пропорционально количеству пропущенного электричества. После завершения электролиза концентрация кислорода в отходящих газах соответствовала значению концентрации O_2 в аргоновом боксе. Очевидно, что выход по току кислорода на Pt электроде меньше 100% за счет образования Li_2PtO_3 . По разнице масс Pt электрода до и после электролиза были оценены скорость образования Li_2PtO_3 и выход по току кислорода, которые составили $23,5 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ и 96,15% соответственно. Скорость образования Li_2PtO_3 и скорость окисления платины при потенциале 2,80 В в 4,7 раза больше, чем при 2,41 В [102].

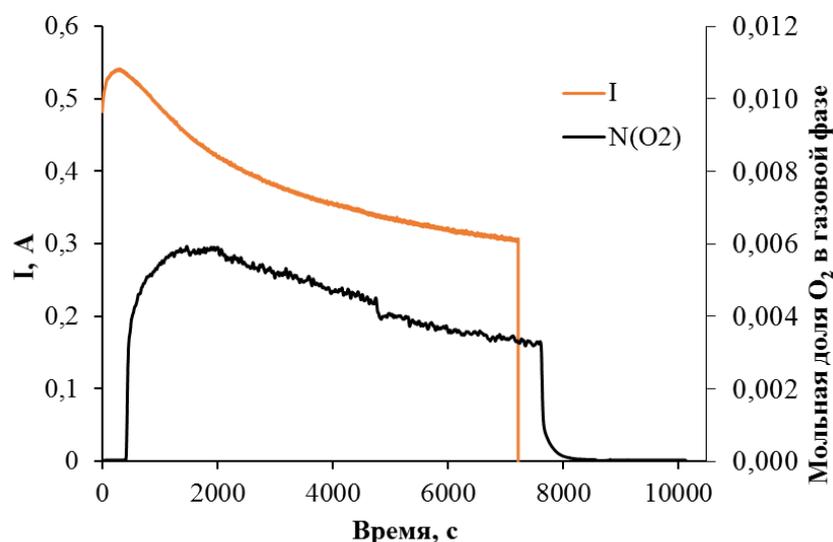


Рисунок 3.10 – Зависимость тока на Pt аноде и концентрации O_2 в газовой фазе во время электролиза при $E_{Pt} = 2,80 \text{ В}$

Таким образом, пик тока 2 при потенциале 2,80 В соответствует анодному окислению оксид-ионов до газообразного кислорода. Этот электрохимический

процесс описывается уравнением (3.13). Как видно из вольтамперограмм, показанных на рисунках 3.6 и 3.7, для расплавов одинакового состава потенциал пика тока разряда оксид-ионов смещается в положительную сторону при снижении температуры расплава. Потенциал пика тока окисления оксид-ионов на Pt при температуре расплава. Потенциал пика тока окисления оксид-ионов на Pt при температуре 550°C составил 2,78-2,80 В, а при 650°C составляет 2,72-2,73 В. Такое смещение потенциала пика тока согласуется с теоретическими основами метода циклической вольтамперометрии.

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. Зависимости пика тока окисления оксид-ионов от корня квадратного из скорости развертки потенциала для расплава LiCl-(20 мол.%)KCl с добавкой 1,6 мол.% Li₂O при температурах 550 и 650°C, показанные на рисунке 3.11, также подтверждают диффузионную природу лимитирующей стадии электродного процесса [101].

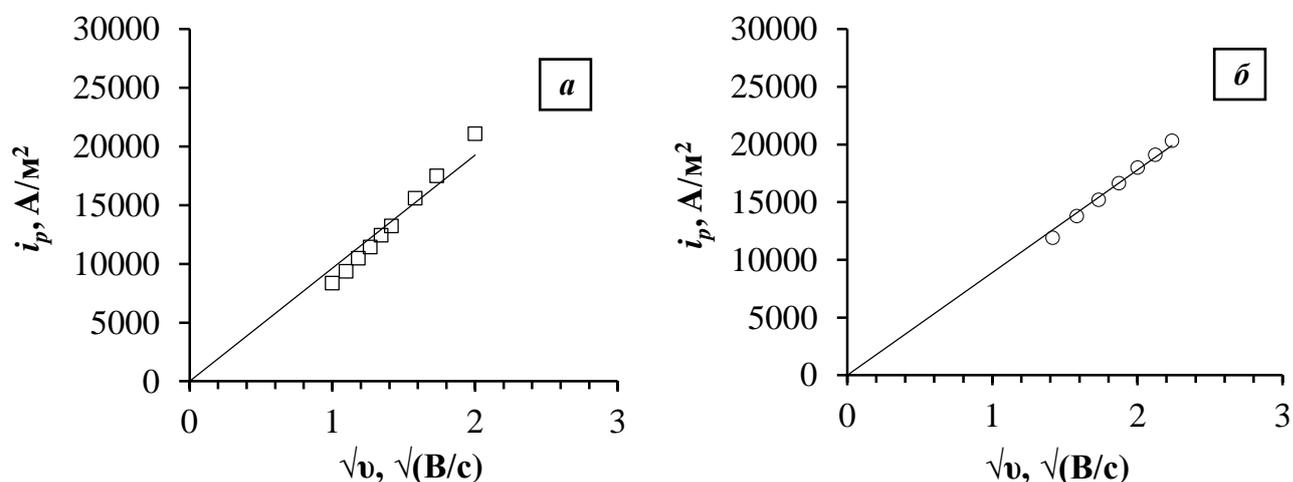


Рисунок 3.11 – Зависимость пика плотности тока окисления оксид-ионов на Pt аноде от корня квадратного из скорости развертки потенциала:

a – расплав [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(1,64 мол.%)Li₂O (550°C);

б – расплав [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(1,58 мол.%)Li₂O (650°C)

Следует отметить, что анодный ток на платиновом электроде при потенциале 2,80 В на самом деле представляет собой сумму токов окисления платины до Li_2PtO_3 и разряда ионов O^{2-} до газообразного кислорода. Из зависимости $i_p - v^{1/2}$ можно рассчитать коэффициент диффузии ионов O^{2-} по уравнению (3.17) [108]. Однако протекание побочного процесса на платиновом электроде при потенциале пика тока не позволяет проводить даже оценочный расчет коэффициента диффузии оксид-ионов.

$$i_p = 0,4463 \frac{(zF)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} D_{\text{O}^{2-}}^{1/2} C_{\text{O}^{2-}}^{\text{vol.}} v^{1/2}, \quad (3.17)$$

где i_p – пик плотности тока, А/м^2 ; z – число электронов, участвующих в элементарном электрохимическом процессе ($z = 2$); F – постоянная Фарадея, Кл/моль ; R – газовая постоянная, $\text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; T – температура, К ; $C_{\text{O}^{2-}}^{\text{vol.}}$ – мольно-объемная концентрация оксид-ионов, моль/м^3 ; $D_{\text{O}^{2-}}$ – коэффициент диффузии оксид-ионов, $\text{м}^2/\text{с}$.

При обратной развертке потенциала на вольтамперограммах, полученных на Pt электроде, в исследуемом расплаве при температурах 550 и 650°C наблюдается катодный пик 4 при потенциалах 2,62-2,67 В, соответствующий восстановлению молекулярного кислорода. Потенциал пика тока катодного восстановления кислорода при увеличении температуры смещается в положительную область. При 650°C величина потенциала пика тока составляет 2,62 В, а при 550°C равна 2,67 В [102].

При смещении потенциала анода в более положительную область, чем выделение кислорода, начинается анодное растворение платины (волна 3 на рисунках 3.6 и 3.7) по реакции:



Установлено, что платина начинает растворяться при потенциалах положительнее 3,0 В. Эти результаты согласуются с данными, полученными в расплаве $\text{LiCl-(20 мол.}\%)\text{KCl}$ без добавки Li_2O . При обратной развертке потенциала на вольтамперограммах, полученных на Pt электроде в исследуемых расплавах при температурах 550 и 650°C, не наблюдается процесс, обратный

реакции (3.18). Это связано с тем, что в процессе анодного растворения платинового электрода хлорид платины (II) взаимодействует с Li_2O и O_2 , образующимся по реакции (3.13). Суммарное уравнение этой реакции можно записать следующим образом:



Образование Li_2PtO_3 в процессе анодного растворения Pt объясняет отсутствие волны при обратной развертке потенциала, соответствующей реакции (3.18), протекающей справа налево [101.102].

На циклических вольтамперограммах (рисунки 3.6 и 3.7) при скоростях развертки потенциала 0,4 и 1,0 В/с наблюдаются петли тока, которые, вероятно, связаны с изменением электроактивной площади поверхности платинового электрода [109].

Как видно из экспериментальных данных, в процессе электролиза расплавов $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ на платиновом аноде одновременно образуются Li_2PtO_3 и O_2 . При этом Li_2PtO_3 образуется при более отрицательном потенциале, чем кислород. Кроме того, при небольших концентрациях Li_2O в расплаве и высоких анодных потенциалах будет иметь место процесс электрохимического растворения платины. Наши исследования также подтверждают, что платина не является инертным анодным материалом для электролиза оксидно-хлоридных расплавов [102].

Исследование анодных процессов на платиновом электроде методом стационарных поляризационных кривых.

Для выбора режима работы анода в процессе электролиза расплавов $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ необходимо знать величины предельной диффузионной плотности тока разряда оксид-ионов. Стационарные поляризационные кривые получали в расплавах $[\text{LiCl}-(20 \text{ мол. \%})\text{KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$ на полупогруженном платиновом аноде с помощью потенциостатического электролиза с шагом 50-100 мВ от потенциала разомкнутой цепи до 3,3 В. На рисунке 3.12 в качестве примера приведены

стационарные поляризационные кривые, полученные на Pt в расплавах [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(0,1-0,9 мас.%)Li₂O.

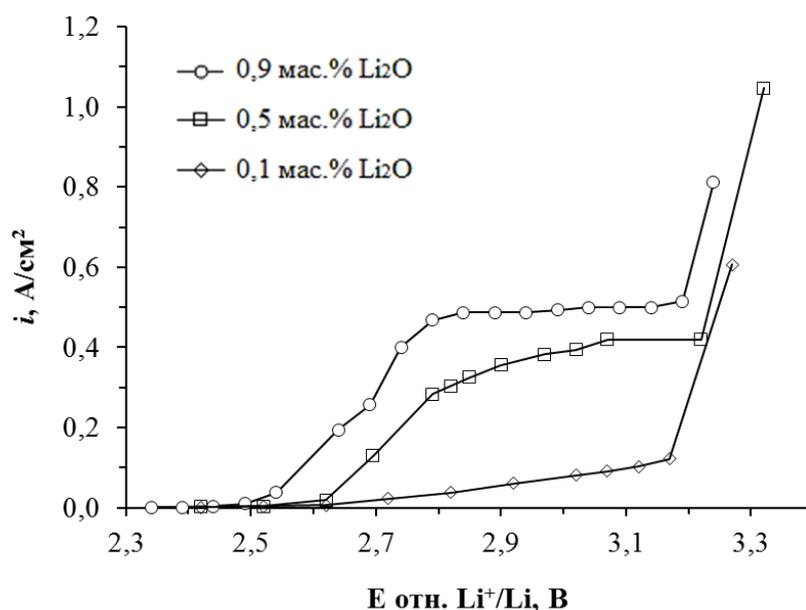


Рисунок 3.12 Стационарные поляризационные кривые, полученные на Pt аноде в расплавах [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(0,1-0,9 мас.%)Li₂O при температуре 650°C

Исследования показали, что при высоких перенапряжениях (>350 мВ) процесс окисления оксид-ионов контролируется диффузией, что согласуется с данными, полученными методом циклической вольтамперометрии. Предельная плотность тока разряда оксид-ионов, согласно теории диффузионной кинетики, должна изменяться пропорционально концентрации (активности) электроактивного вещества. Однако для процесса окисления оксид-ионов на Pt электроде данная зависимость не соблюдается. Получить воспроизводимые данные по величинам предельных плотностей тока не удалось, что, вероятно, связано с изменением площади поверхности платинового электрода и перемешиванием расплава выделяющимся в ходе анодного процесса газообразным кислородом. Платинат лития, образующийся на поверхности анода в виде рыхлой пленки, может частично блокировать поверхность анода, тем самым уменьшая рабочую площадь электрода. К таким же выводам пришли авторы работы [86].

Данные по предельным плотностям тока разряда оксид-ионов на платиновом электроде в расплавах $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ и $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ не были найдены в литературе. Почти во всех работах по восстановлению оксидов металлов с использованием Pt анодов в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ об анодной плотности тока не сообщается, а анодный потенциал в большинстве случаев не регистрируется.

Ввиду невозможности получения истинных значений предельных плотностей тока разряда оксид-ионов на платиновом электроде, целесообразно контролировать анодный потенциал в процессе электролиза расплавов $\text{LiCl-(KCl)-Li}_2\text{O}$ и поддерживать его в области потенциалов от 2,5 до 2,8 В относительно потенциала пары Li^+/Li .

3.4 Анодные процессы на керамическом электроде $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$ в расплавах $[\text{LiCl-(20 мол.%)KCl}]-\text{Li}_2\text{O}$

Исследование анодных процессов на керамическом электроде $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$ методом циклической вольтамперометрии.

Типичные циклические вольтамперограммы, полученные на электроде $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$ при температурах 650 и 550°C в расплавах $\text{LiCl-(20 мол.%)KCl}$ с добавками 0,65, 0,68 и 1,43 мол.% Li_2O , показаны на рисунках 3.13, 3.14 и 3.17 соответственно. Развертку потенциала электрода проводили от потенциала разомкнутой цепи в положительную область до 3,0-3,2 В относительно потенциала пары Li^+/Li .

На всех вольтамперограммах, полученных на керамическом электроде, наблюдается два пика тока. Пик 1 (рисунки 3.13 и 3.14) появляется при потенциалах около 2,81 В для расплава $[\text{LiCl-(20 мол.%)KCl}]-(\text{0,65 мол.%)Li}_2\text{O}$ при температуре 650°C и потенциале 2,83 В для расплава $[\text{LiCl-(20 мол.%)KCl}]-(\text{0,68 мол.%)Li}_2\text{O}$ при 550°C.

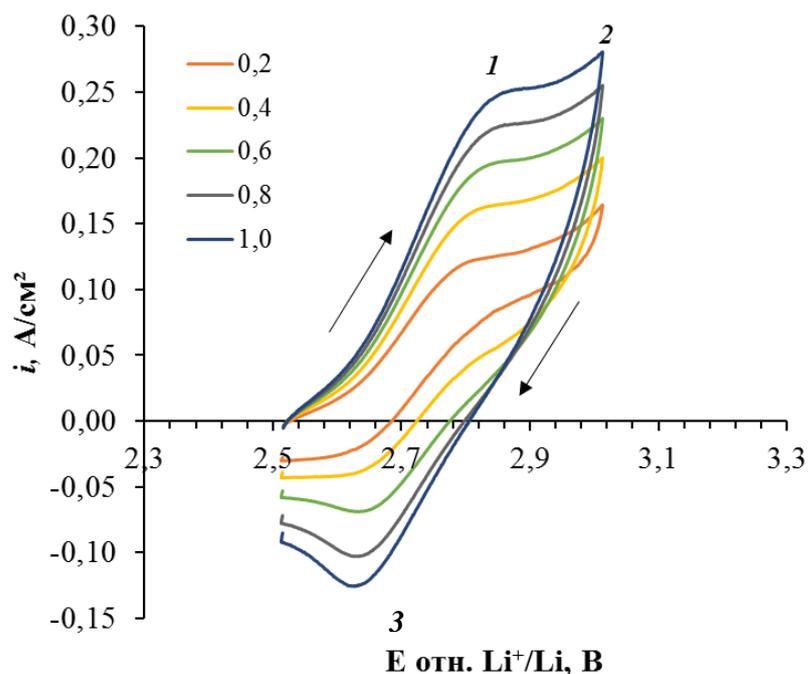


Рисунок 3.13 – Циклические вольтамперограммы, полученные на аноде NiO-Li₂O в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(0,65 мол.%)Li₂O, температура 650°C. Скорость развертки потенциала (В/с) указана на рисунке

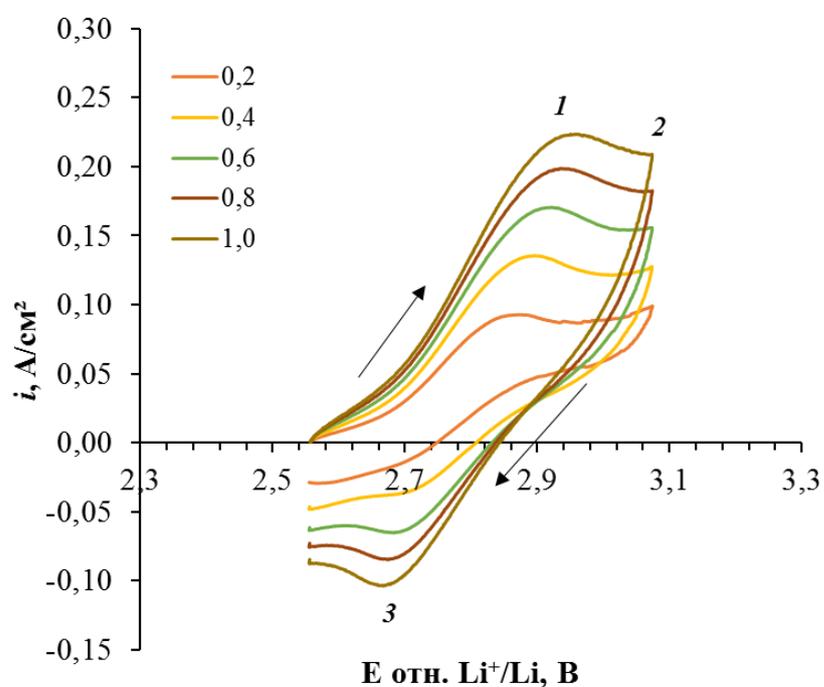


Рисунок 3.14 – Циклические вольтамперограммы, полученные на аноде NiO-Li₂O в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(0,68 мол.%)Li₂O, температура 550°C. Скорость развертки потенциала (В/с) указана на рисунке

Как и в случае с платиновым анодом, природу пика I устанавливали с помощью потенциостатического электролиза расплава $[\text{LiCl}-(20 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-(2,29 \text{ мол.}\%)\text{Li}_2\text{O}$ при потенциале 2,81 В. Анализы газовой фазы на содержание молекулярного кислорода и расплава на изменение концентрации Li_2O в процессе потенциостатического электролиза подтверждают, что этот пик соответствует анодному окислению оксид-ионов до газообразного кислорода. Зависимость тока на аноде $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ и концентрации O_2 в газовой фазе от времени электролиза показаны на рисунке 3.15. Как и в случае с платиновым анодом, снижение тока в процессе электролиза связано с расходом оксида лития по реакции (3.13). При этом анализы электролита до и после потенциостатического электролиза показали, что снижение концентрации Li_2O в расплаве в пределах ошибки анализа равно значению концентрации, рассчитанному из количества пропущенного электричества. Таким образом, пик I на вольтамперограммах соответствует окислению оксид-ионов до газообразного кислорода, при этом выход по току кислорода равен 100% [101].

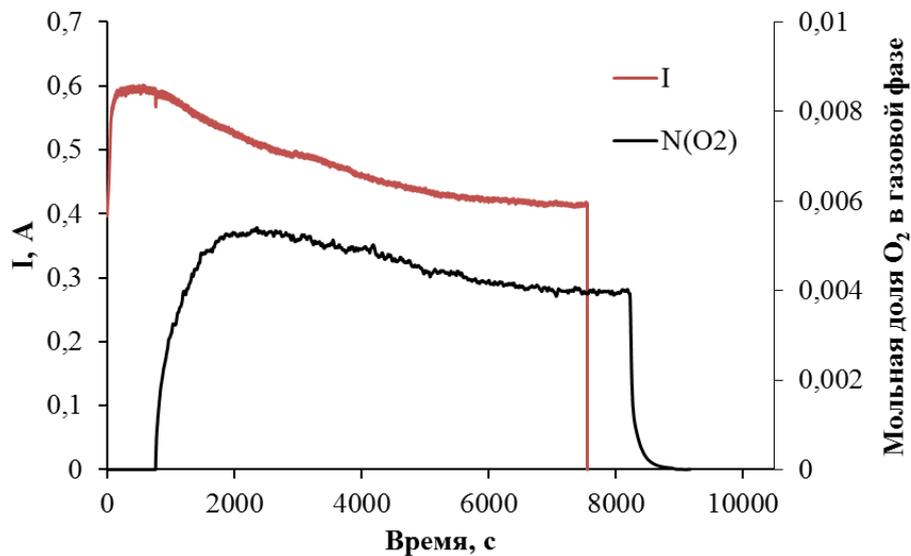


Рисунок 3.15 – Зависимость тока на аноде $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ и концентрации O_2 в газовой фазе во время электролиза при $E=2,81 \text{ В}$

Амплитуда пика тока окисления оксид-ионов увеличивается пропорционально корню квадратному из скорости развертки потенциала. При этом

потенциал пика тока незначительно смещается с увеличением скорости развертки потенциала. Такое электрохимическое поведение системы говорит о диффузионном контроле электродного процесса.

Из зависимостей, показанных на рисунке 3.16, с использованием уравнения (3.17), были оценены коэффициенты диффузии оксид-ионов. Поскольку данные о плотности расплавов LiCl-KCl-Li₂O в литературе не были найдены, для выражения концентрации Li₂O в расплаве в мольно-объемной шкале (моль/м³) были использованы зависимости плотности от температуры и состава расплава для системы LiCl-KCl [110]. Коэффициент диффузии ионов O²⁻ в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl)-(0,65 мол.%)Li₂O при температуре 650°C составляет 8,85·10⁻¹⁰ м²/с. В расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl)-(0,68 мол.%)Li₂O) при 550°C коэффициент диффузии O²⁻ равен 5,08·10⁻¹⁰ м²/с.

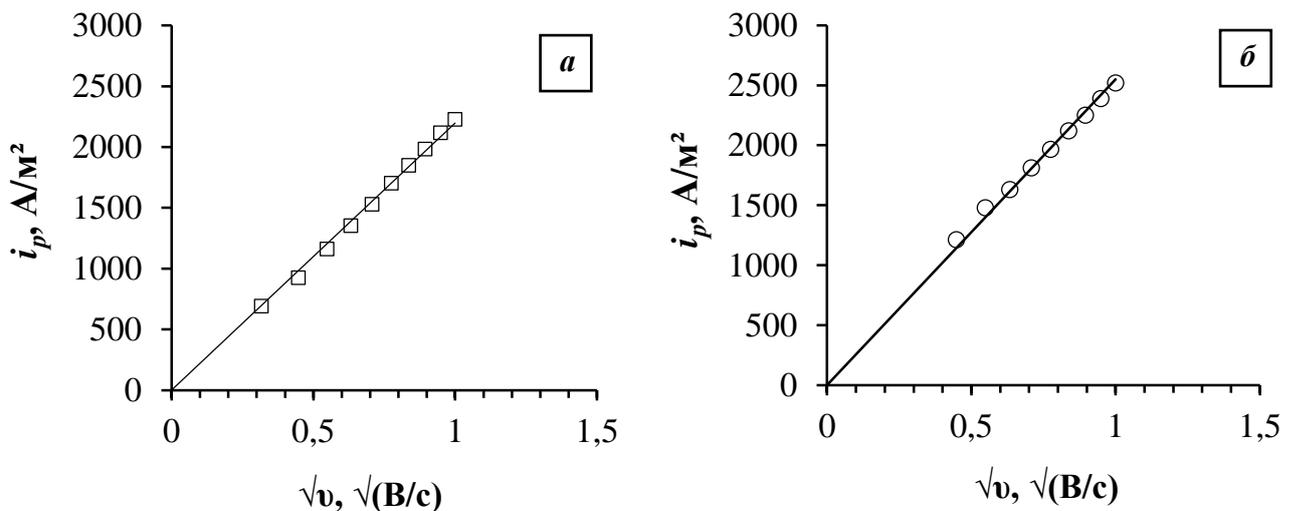


Рисунок 3.16 – Зависимость пика плотности тока окисления оксид-ионов на аноде

NiO-Li₂O от корня квадратного из скорости развертки потенциала:

a – расплав [LiCl-(20 мол.%)KCl)-(0,68 мол.%)Li₂O, температура 550°C;

б – расплав [LiCl-(20 мол.%)KCl)-(0,65 мол.%)Li₂O, температура 650°C

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

На циклических вольтамперограммах, показанных на рисунке 3.17, наблюдается процесс (волна 2), протекающий при потенциалах положительнее образования газообразного кислорода. Волна 2 на вольтамперограммах при потенциалах положительнее окисления оксид-ионов, вероятно, соответствует процессу электрохимического растворения керамического электрода $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ по реакции (3.11). Этот процесс начинает протекать при потенциалах положительнее 3,0-3,1 В. При смещении потенциала в более положительную область, согласно термодинамическим расчетам (уравнения 3.9 и 3.10), наиболее вероятным электрохимическим процессом при потенциалах положительнее 3,0-3,1 В является электрохимическое растворение $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ по реакции (3.9).

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что керамический электрод $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ является инертным анодным материалом для электролиза расплавов $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$. Выделение кислорода на этом электроде происходит без побочных процессов.

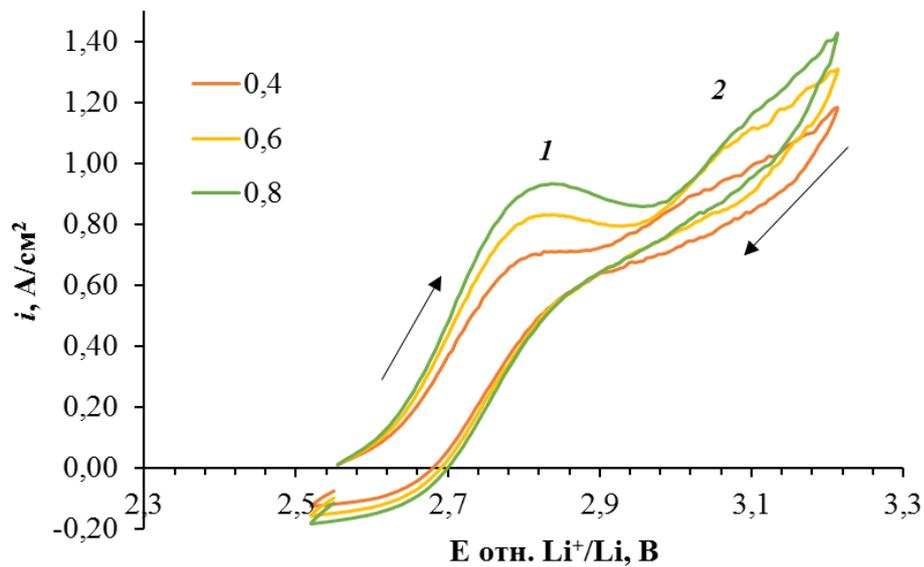


Рисунок 3.17 – Анодная кривая на электроде $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ в расплаве $[\text{LiCl}-(20 \text{ мол.}\%)\text{KCl}-(1,43 \text{ мол.}\%)\text{Li}_2\text{O}]$, температура 650°C . Скорость развертки потенциала (В/с) указана на рисунке

Исследование анодных процессов на керамическом электроде NiO-(2,5 мас.%)Li₂O методом стационарных поляризационных кривых.

Типичный вид стационарных анодных поляризационных кривых, полученных на полупогруженном электроде NiO-Li₂O, показан на рисунке 3.18. Как и в случае с платиновым анодом, на керамическом аноде процесс окисления оксид-ионов лимитирован диффузией. Величина предельной плотности тока окисления оксид-ионов с ростом концентрации увеличивается, но не пропорционально концентрации оксида лития в расплаве. Это объясняется возможным вкладом погрешности измерения рабочей площади поверхности керамического анода, поскольку керамический анод смачивается оксидно-хлоридным 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 под током не должен превышать 2,9-3,0 В относительно потенциала пары Li⁺/Li.

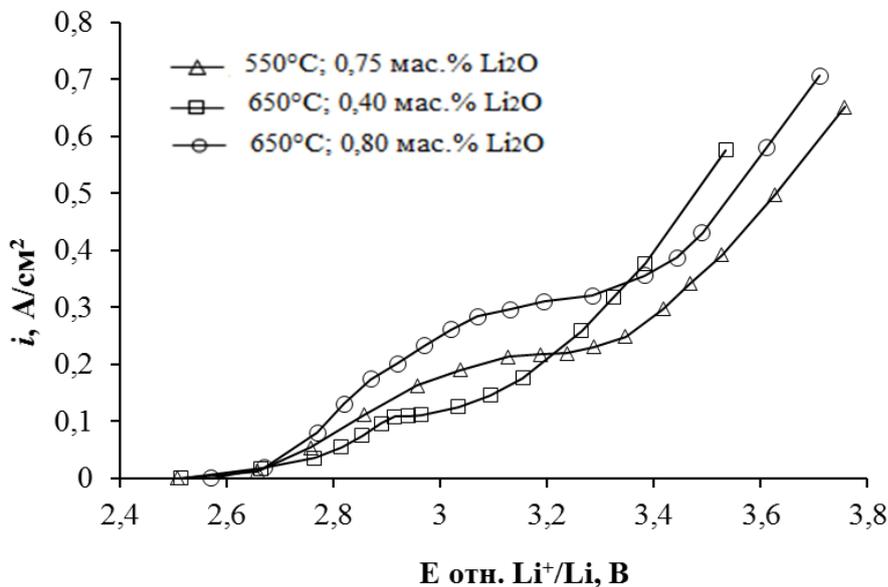


Рисунок 3.18 – Стационарные поляризационные кривые, полученные на аноде NiO-Li₂O в расплавах LiCl-(20 мол.%)KCl с добавкой Li₂O, температура и содержание Li₂O указаны на рисунке

3.5 Выводы к главе 3

Методами циклической вольтамперометрии, потенциостатического электролиза и стационарных поляризационных кривых выполнено систематическое исследование анодных процессов на платине и керамическом аноде NiO-Li₂O в расплавах LiCl-(20 мол.%)KCl и LiCl-(20 мол.%)KCl с добавкой Li₂O при 550 и 650°C.

Результаты экспериментов в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl без добавки Li₂O показали, что платина начинает анодно растворяться с образованием ионов Pt²⁺ при потенциале 3,14 В (относительно Li⁺/Li) при 550°C и 3,04 В при 650°C. Методом потенциостатического электролиза при потенциале пика тока установлена природа процессов, протекающих на платиновом электроде. В расплавах LiCl-(20 мол.%)KCl с добавкой Li₂O при потенциалах 2,40-2,43 В происходит двухстадийное окисление Pt, в результате которого образуется Li₂PtO₃ со скоростью 4,96 мг(Pt)/(см²·ч) (при 650°C). При потенциалах положительнее 2,5 В начинается разряд оксид-ионов до газообразного кислорода, при этом скорость окисления платины возрастает до 17,9 мг(Pt)·см⁻²·ч⁻¹ при 2,8 В, при этом выход по току кислорода составляет 96,15% (при 650°C). Из анализа циклических вольтамперограмм и стационарных поляризационных кривых следует, что процесс окисления оксид-ионов на платиновом электроде контролируется диффузией. Электрохимическое растворение платины в расплавах LiCl-KCl-Li₂O начинается при потенциалах положительнее 3,0 В. Сделан вывод о том, что применение платиновых анодов для электролиза расплавов LiCl-KCl-Li₂O возможно, но не оправдано с технологической и экономической точек зрения.

Анодный процесс на керамическом электроде NiO-(2,5 мас.%)Li₂O в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl без добавки Li₂O протекает при потенциалах положительнее 3,1 В (относительно Li⁺/Li) и приводит к электрохимическому разложению оксида лития, входящего в состав анодного материала. Методами циклической вольтамперометрии и стационарных поляризационных кривых установлена

лимитирующая стадия окисления оксид-ионов на электроде NiO-Li₂O. Процесс окисления оксид-ионов контролируется диффузией и протекает в диапазоне потенциалов 2,5-3,0 В. Выход по току кислорода на аноде NiO-Li₂O, определенный по изменению концентрации Li₂O в расплаве в процессе потенциостатического электролиза, равен 100%. Результаты исследований показали, что керамический анод NiO-Li₂O по своим электрохимическим характеристикам может использоваться как инертный анод в этом диапазоне потенциалов. В процессе электролиза оксидно-хлоридных расплавов с анодом NiO-Li₂O необходимо контролировать анодный потенциал и не превышать значение 2,9 В относительно потенциала пары Li⁺/Li.

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВА [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li₂O С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНОДА NiO-(2,5 мас.%)Li₂O

В настоящее время разработки по электрохимическому восстановлению оксидов актинидов постепенно переходят от стадии лабораторных исследований к испытаниям в экспериментальных и опытно-промышленных электролизерах. В крупномасштабных экспериментах по восстановлению оксидов урана и окисленного ОЯТ в качестве анодного материала обычно используется платина [63,69,111,112]. Однако в предыдущей главе было показано, что платиновые аноды не являются инертными и окисляются с образованием платината лития. Высокая стоимость платины, а также ее безвозвратные потери в результате окисления делают невыгодным ее использование в качестве анода в промышленных электролизерах.

Исследования анодных процессов на керамическом аноде NiO-(2,5 мас.%)Li₂O, представленные в главе 3, показали, что на данном анодном материале в широком диапазоне потенциалов (~500 мВ) происходит окисление оксид-ионов до газообразного кислорода. Электрохимическое разложение анода NiO-(2,5 мас.%)Li₂O начинается при потенциалах положительнее 3,0-3,1 В относительно потенциала пары Li⁺/Li. Известно успешное применение анодного материала NiO-Li₂O при электролитическом получении металлов из их оксидов расплаве CaCl₂-CaO [113]. Более низкие рабочие температуры электролиза расплавов на основе LiCl (650°C [64,74,114,115]) по сравнению с расплавами на основе CaCl₂ (850°C [74,115]) позволяют предположить, что керамика NiO-Li₂O перспективна как инертный анодный материал. Поэтому, с целью проверки возможности применения керамического электрода для электролиза оксидно-хлоридных расплавов на основе хлорида лития в лабораторном масштабе были проведены электролизные испытания керамики NiO-(2,5 мас.%)Li₂O [101].

4.1 Методика эксперимента

Электролизные испытания керамического анода NiO-(2,5 мас.%)Li₂O проводили в гальваностатическом режиме в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(2 мас.%)Li₂O при температуре 650°C. Предварительно нами было установлено, что для концентрации Li₂O в расплаве 1,0-1,5 мас.% анодная плотность тока не должна превышать 0,3 А/см² [116]. Поэтому электролизные испытания проводили при анодной плотности тока 0,25 А/см².

Лабораторный электролизер для испытания анода NiO-Li₂O показан на рисунке 4.1. Электролизер представлял собой кварцевую пробирку (3) с герметичной фторопластовой пробкой (1), в которой были подготовлены порты для ввода электродов. Снизу к пробке прикрепляли теплоотражающие экраны (2) из никеля (марка НП2). Контейнером для расплава служил тигель из MgO (8), который помещали в охранный сосуд из никеля (5). Пространство между контейнером для расплава и охранным тиглем заполняли порошком MgO (6), прокаленным при температуре 1200°C. Все керамические изделия, используемые в работе, предварительно прокаливали на воздухе при температуре 1300°C.

В процессе электролиза для загрузки добавок Li₂O в расплав использовали отдельный порт (4), изготовленный из кварцевой трубы. Через него также осуществляли отбор проб расплава с помощью кварцевого пробоотборника. Пробоотборник устанавливали в порт в начале эксперимента и через него с потоком аргона осуществляли удаление газообразных продуктов электролиза из объёма электролизера. Отбор проб и введение добавок Li₂O осуществляли в потоке аргона.

Катодом служил расплавленный свинец (11) (марка С0, чистота – не менее 99,99 мас.%) массой 300 г. Токоподводом к катоду служила молибденовая проволока диаметром 1 мм, изолированная от контакта расплава трубкой из MgO. Это обеспечивало выделение лития только на границе свинец-солевой расплав с образованием сплава Pb-Li по реакции:



Для контроля потенциала анода использовали свинцовый электрод сравнения (12). Состав электролита электрода сравнения: (30 мол.%) PbCl_2 -(LiCl-KCl)_{эвт.}.

Керамический анод NiO -(2,5 мас.%) Li_2O (диаметр 9,0 мм, длина 50 мм) прикрепляли к платиновому токоподводу (проволока, диаметр 1 мм). Температуру расплава измеряли термопарой S типа, подключенной к цифровому вольтметру. Электролиз вели с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT-302N (Metrohm, Нидерланды).

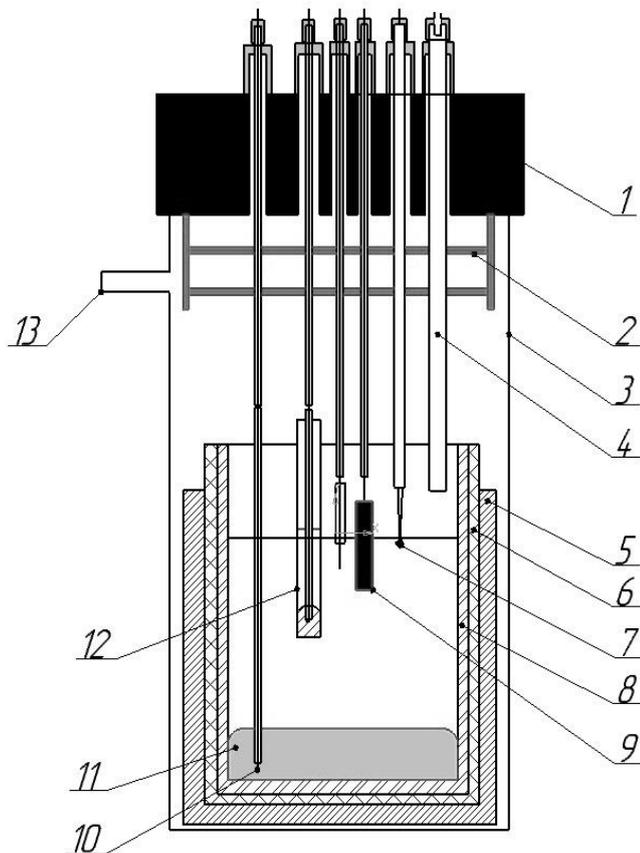


Рисунок 4.1 – Схема лабораторного электролизера для испытаний анода $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ в расплаве $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ со свинцовым катодом:

- 1 – фторопластовая пробка; 2 – теплоотражающие экраны; 3 – кварцевая пробирка; 4 – газоход; 5 – охранный никелевый сосуд; 6 – засыпка из MgO ;
7 – термопара; 8 – контейнер для расплава (MgO); 9 – анод $\text{NiO-Li}_2\text{O}$;
10 – токоподвод к свинцовому катоду (Mo); 11 – катод (Pb); 12 – электрод сравнения; 13 – штуцер для ввода аргона

Навески 343,00 г LiCl-(20 мол.%)KCl и 7,00 г Li₂O взвешивали в аргоновом перчаточном боксе и там же переплавляли в стеклоуглеродном тигле. Застывший плав перемещали в подготовленный тигель из MgO. Тигель загружали в вертикальную кварцевую пробирку, которую герметизировали сверху с помощью фторопластовой пробки и силиконового уплотнительного кольца. Электролизер устанавливали в массивный металлический блок вертикальной печи с нагревательными элементами из SiC и нагревали до температуры 650°C. В ходе нагрева до температуры 500°C электролизер вакуумировали и несколько раз заполняли сухим аргоном (марка «ос.ч.»). После достижения температуры 650°C (по показаниям терморегулятора) электролизер наполняли высокочистым аргоном, в расплав погружали термопару и точно устанавливали температуру 650°C. После стабилизации температуры расплав выдерживали в течение 1 часа для растворения Li₂O. В процессе стабилизации температуры и растворения Li₂O электролизёр находился под избыточным давлением аргона (0,01 МПа). Во время электролиза через электролизер был организован непрерывный поток аргона со скоростью 25 см³/мин. Поток аргона на входе и выходе из электролизера контролировали с помощью регулятора расхода 201DV-RBD-11V и измерителя расхода газа F101D-RBD-11V (Bronkchorst, Нидерланды).

Эксперимент начинали с калибровки электрода сравнения относительно пары Li⁺/Li. Для этого снимали циклическую вольтамперограмму на молибденовом электроде, как это описано в главе 3. Потенциал свинцового электрода сравнения относительно пары Li⁺/Li составлял 2,26 В. Электрод NiO-Li₂O погружали в расплав на глубину 10 мм, при этом рабочая площадь поверхности электрода составляла 3,46 см², а ток на электролизере был равен 0,865 А. После погружения анода в расплав проводили измерение омического сопротивления. Значение сопротивления составило 0,25 Ом и не изменялось в процессе эксперимента. Перед экспериментом и в процессе технологических отключений тока измеряли величину омического падения напряжения в цепи «электрод сравнения-анод». Для нахождения истинного (откорректированного на величину IR) значения потенциала анода из измеренного значения $E_{\text{изм}} = E_{\text{а}} + IR$ вычитали величину IR.

Так как в процессе электролиза происходит анодное окисление оксид-ионов, концентрация Li_2O в расплаве уменьшается во времени пропорционально количеству пропущенного электричества. В связи с этим, концентрацию Li_2O в расплаве поддерживали в диапазоне 1,3-2,0 мас.%. Для этого были произведены расчеты, согласно которым при массе электролита 350 г с содержанием Li_2O 2,0 мас.% электролиз током 0,865 А необходимо вести 5 часов. При этом концентрация Li_2O снизится до 1,3 мас.%. После этого необходима корректировка состава электролита по Li_2O . Электролит корректировали путем ввода навесок оксида лития в расплав [101].

После корректировки состава расплав выдерживали 30 минут для растворения навески и стабилизации температуры. Далее отбирали пробу электролита и анализировали его на содержание Li_2O методом кислотно-основного титрования. В расчетах по изменению концентрации оксида лития в расплаве учитывали массы отобранных проб и добавки Li_2O .

Анализ проб проводили по методике измерений массовой доли оксида лития в пробах оксидно-хлоридного расплава, утвержденной в ИВТЭ УрО РАН. Показатель точности анализа (границы относительной погрешности при $P=0,95$), согласно метрологической экспертизе, составляет $\pm 6\%$ для диапазона концентраций оксида лития от 0,5 до 5,0 мас.% включительно.

Пробы электролита и донный свинец анализировали на содержание никеля методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе NexIon 2000 (Perkin Elmer, США). Относительная погрешность измерения концентрации никеля не превышает 5 отн.%.

4.2 Результаты электролизных испытаний

Параметры и результаты электролизных испытаний керамического анода $\text{NiO}-(2,5 \text{ мас.}\%)\text{Li}_2\text{O}$ в расплаве $[\text{LiCl}-(20 \text{ мол.}\%)\text{KCl}]-(2 \text{ мас.}\%)\text{Li}_2\text{O}$ при

температуре 650°C и анодной плотности тока приведены в таблице 4.1 и показаны на рисунке 4.2.

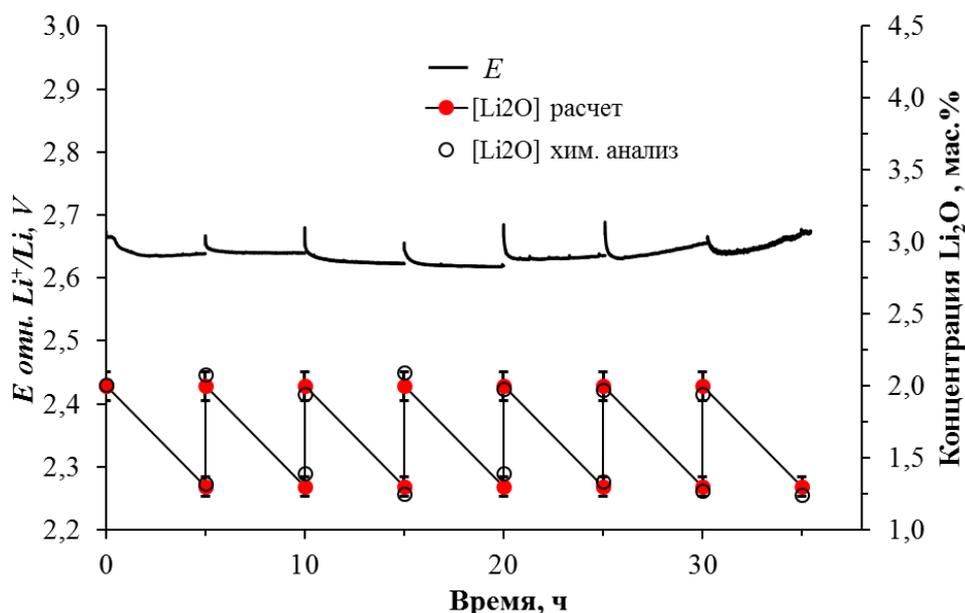


Рисунок 4.2 – Зависимость потенциала анода NiO-Li₂O и концентрации Li₂O в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(1,3-2,0 мас.%)Li₂O во время гальваностатического электролиза

Потенциал анода NiO-Li₂O в процессе электролиза при плотности тока 0,25 А/см² находился в диапазоне 2,63-2,66 В. В этом диапазоне потенциалов на аноде происходит только образование газообразного кислорода. Изменение концентрации Li₂O в расплаве после каждых пяти часов электролиза соответствует теоретическому расчету (сплошная линия на рисунке 4.2). Незначительные отклонения фактической концентрации Li₂O (химический анализ) от рассчитанной были связаны с погрешностями при введении в расплав корректирующих навесок Li₂O, а также погрешностью методики измерения концентрации оксида лития. Расчеты выхода по току кислорода, определённые по изменению концентрации Li₂O в расплаве, приведены в таблице 4.1. Выход по току кислорода при электролизе оксидно-хлоридного расплава LiCl-KCl-Li₂O с использованием керамического анода NiO-Li₂O в пределах погрешности измерений составляет 100% [101].

Таблица 4.1 – Результаты гальваностатического электролиза

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

Смещение потенциала анода в положительную сторону в процессе электролиза расплава LiCl-KCl-Li₂O со свинцовым катодом связано с уменьшением концентрации оксид-ионов в расплаве. При возвращении концентрации оксида лития на прежний уровень (2,0 мас.%) потенциал электрода возвращается к начальной величине 2,63 В. В случае электрохимического восстановления оксидов металлов в расплавах LiCl-KCl-Li₂O потенциал керамического анода NiO-Li₂O будет стабилен, поскольку в процессе электрохимического восстановления оксидов металлов концентрация Li₂O остается практически постоянной за счет образования оксида лития по реакции:



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 [101].

Фотографии анода до и после электролиза представлены на рисунке 4.3. В ходе электролизных испытаний длительностью 35 ч уменьшения диаметра и длины образца не произошло. Внешних изменений электрода в после испытаний не было обнаружено.

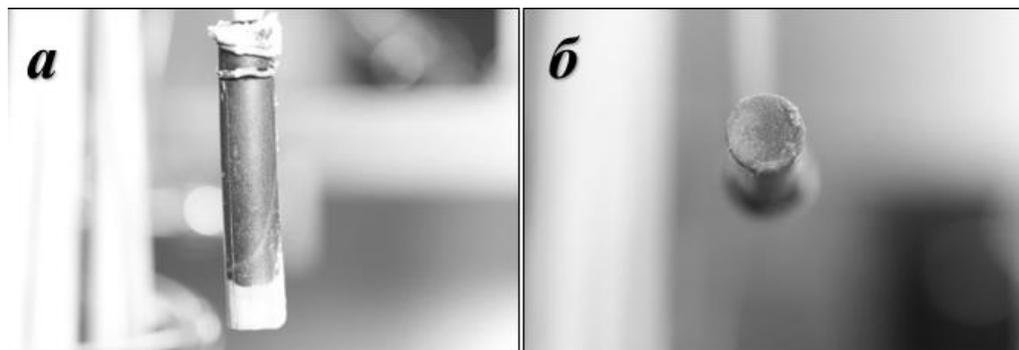


Рисунок 4.3 – Фотографии анода NiO-Li₂O после 35 ч электролиза в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(2 мас.%)Li₂O при температуре 650°C:
a – до отмывки электролита; *б* – после отмывки электролита

После отмывки электролита с поверхности анода дистиллированной водой, затем этиловым спиртом, остатки хлорида лития были удалены путем вакуумной отгонки по методике, описанной в работе [35]. Результаты исследований (рисунок 4.4) 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 оксида лития 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.

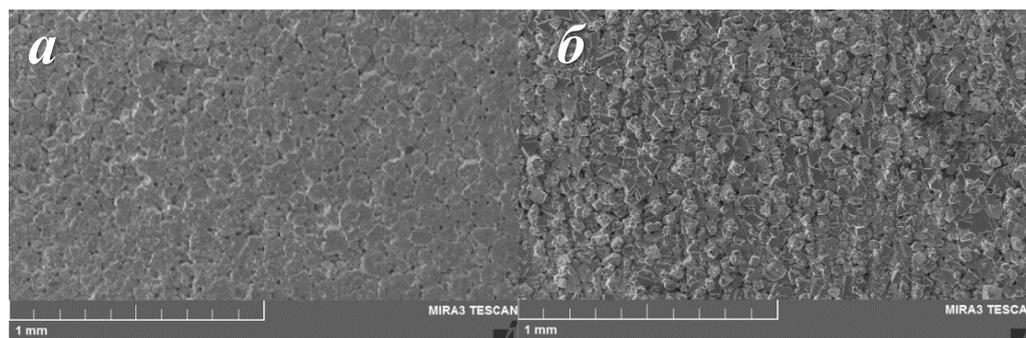


Рисунок 4.4 – Морфология поверхности керамического анода $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ до электролиза (а) и после электролиза в течение 35 ч (б)

Из результатов эксперимента следует, что керамика $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ может быть рекомендована в качестве инертного анодного материала для электрохимического восстановления окисленного ОЯТ в оксидно-хлоридных расплавах на основе LiCl .

4.3 Выводы к главе 4

Методом гальваностатического электролиза впервые проведены испытания керамического анода $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$ в расплаве $[\text{LiCl-(20 мол.%)KCl}]$ - $(2 мас.%)Li_2\text{O}$ при температуре 650°C и анодной плотности тока $0,25 \text{ A/cm}^2$. Установлено, что в течение всего времени электролиза (35 часов) потенциал анода под током в процессе электролиза оксидно-хлоридного расплава составлял 2,63–2,66 В. В данной области потенциалов происходит единственный электродный процесс – образование газообразного кислорода из оксид-ионов. Показано, что выход по току кислорода, определенный по изменению концентрации оксида лития в расплаве в процессе гальваностатического электролиза, составляет 100%. Показана стабильная работа анодного материала и его химическая стойкость под анодным потенциалом в расплаве $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ при температуре 650°C . После испытаний анод сохранил свои исходные геометрические размеры. Определено, что уменьшение концентрации оксида лития в расплаве процессе электролиза с 2,0 мас.% до 1,3 мас.% практически не сказывается на работе анода. Исследование

поверхности анода после электролиза выявило проявление межзеренных границ, что не препятствует нормальной работе анода. Концентрация никеля в электролите и свинцовом катоде не изменились.

Из результатов электролизных испытаний сделан вывод о том, что керамический анод NiO -(2,5 мас.%) Li_2O может применяться в качестве инертного анода для электролиза оксидно-хлоридных расплавов на основе хлорида лития. Рекомендованы следующие параметры электролиза: потенциал анода под током – не более 2,9 В, концентрация оксида лития в расплаве – не менее 1 мас.%.

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 pH-метрического определения кислородсодержащих примесей. Разработана методика термического разложения LiOH для получения Li₂O с массовой долей основного вещества не менее 99% и содержанием Li₂CO₃ не более 0,5 мас.%.

2. Экспериментально построены фрагменты фазовых диаграмм систем LiCl-Li₂O, [LiCl-(10 мол.%)KCl]-Li₂O, [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li₂O. 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 LiCl-Li₂O с добавкой 10-20 мол.% KCl. Прилагаемые электролиты имеют более низкую рабочую температуру (на 50-100°C) по сравнению с расплавами LiCl-Li₂O и обладают относительно высокой растворимостью оксида лития.

3. Получены систематические данные об анодных процессах, протекающих на платиновом электроде в расплавах LiCl-KCl-Li₂O. Выявлен двухстадийный механизм окисления платины до платината лития в анодном процессе и двухстадийное восстановление Li₂PtO₃ в катодном процессе. Впервые определены скорости процесса окисления платинового анода при потенциалах, соответствующих пикам тока образования Li₂PtO₃ 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»).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

г. – газообразный

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ж. – жидкий

ИВТЭ УрО РАН – Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук

мас.% – массовый процент

МИ – методика измерений

мол.% – мольный процент

отн. – относительно

отн.% – относительный процент

ОЯТ – отработавшее ядерное топливо

ПК – персональный компьютер

РБН – реактор на быстрых нейтронах

РФА – рентгенофазовый анализ

T – температура, °C

термо-ЭДС – термическая электродвижущая сила, мВ

тв. – твердый

у.е. – условные единицы

E – потенциал электрода, В

N(O₂) – мольная доля кислорода в газовой фазе

s – растворимость, мол.%

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaikov, Y.P. Research and development of the pyrochemical processing for the mixed nitride uranium-plutonium fuel / Y.P. Zaikov, V.Y. Shishkin, A.M. Potapov, A.E. Dedyukhin, V.A. Kovrov, A.S. Kholkina, V.A. Volkovich, I.B. Polovov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V. 1475(1). – № 012027.
2. Lee, H. Pyroprocessing technology development at KAERI / H. Lee, G.-I. Park, K.-H. Kang, J.-M. Hur, J.-G. Kim, D.-H. Ahn, Y.-Z. Cho, E. H. Kim // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2011. – V. 43. – № 4. – P. 317-328.
3. Lee, H. Current status of pyroprocessing development at KAERI / H. Lee, G.-I. Park, J.-W. Lee, K.-H. Kang, J.-M. Hur, J.-G. Kim, S. Paek, I.-T. Kim, I.-J. Cho // *Science and Technology of Nuclear Installations*. – 2013. – V. 2013. – № 343492.
4. Jeong, S. M. An experimental study on an electrochemical reduction of an oxide mixture in the advanced spent-fuel conditioning process / S. M. Jeong, B. H. Park, J.-M. Hur, C.-S. Seo, H. Lee, Ki-Chan Song // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2010. – V. 42(2), – P. 183–192.
5. Iizuka, M. Electrochemical Reduction of (U, Pu)O₂ in Molten LiCl and CaCl₂ Electrolytes / M. Iizuka, T. Inoue, M. Ougier, J.-P. Glatz // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2007. – V. 44:5. – P. 801–813.
6. Choi, E.-Y. Production of uranium metal via electrolytic reduction of uranium oxide in molten LiCl and salt distillation / E.-Y. Choi, C. Y. Won, D.-S. Kang, S.-W. Kim, J.-S. Cha, S.-J. Lee, W. Park, H.S. Im, J.-M. Hur // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2015. – V. 304(2). – P 535–546.
7. Sakamura, Y. Application of Electrochemical Reduction to Produce Metal Fuel Material from Actinide Oxides / Y. Sakamura, T. Omori, T. Inoue // *Nuclear Technology*. – 2008. – V. 162:2. – P. 169–178.
8. Choi, E.-Y. Separation of electrolytic reduction product from stainless steel wire mesh cathode basket via salt draining and reuse of the cathode basket / E.-Y. Choi, J. Lee, D.

- H. Heo, J.-M. Hur // *Science and Technology of Nuclear Installations*. – 2017. – V. 2017. – P. 1–9.
9. Hur, J.-M. Underpotential deposition of Li in a molten LiCl–Li₂O electrolyte for the electrochemical reduction of U from uranium oxides // J.-M. Hur, S. M. Jeong, H. Lee // *Electrochemistry Communications*. – 2010. – V. 12(5). – P. 706–709.
10. Lee, M.-W. Enhanced electrochemical reduction of rare earth oxides in simulated oxide fuel via co-reduction of NiO in Li₂O–LiCl salt / M.-W. Lee, E.-Y. Choi, S.-C. Jeon, J. Lee, S.-B. Park, S. Paek, M.F. Simpson, S. M. Jeong // *Electrochemistry Communications*. – 2016. – V. 72. – P. 23–26.
11. Merwin, A. Review – Metallic Lithium and the Reduction of Actinide Oxides / A. Merwin, M. A. Williamson, J. L. Willit, D. Chidambaram // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164 (8). P. H5236–H5246.
12. 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.
13. Galashev, A. Y. Recovery of actinides and fission products from spent nuclear fuel via electrolytic reduction: Thematic overview / A. Y. Galashev // *International Journal of Energy Research*. – 2021. – P. 1–15.
14. Chamberlain, J. Process engineering challenges for the development of electrolytic reduction of uranium oxide in molten LiCl–Li₂O / J. Chamberlain, A. Burak, M. F. Simpson // *Paper presented at the ECS Transactions*. – 2020. – V. 98(10). – P. 11–17.
15. *Molten salts chemistry and technology* / edited by Marcelle Gaune-Escard, Geir Martin Haarberg. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2014. – 632 p.
16. *Molten Salts Chemistry From Lab to Applications* / Edited By Frederic Lantelme, Henri Groult. Elsevier, 2013. – 592 p.
17. Ji, N. The electrolytic reduction of Gd₂O₃ in LiCl–KCl–Li₂O molten salt / N. Ji, T. Zhu, H. Peng, F. Jiang, W. Huang, Y. Gong // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2021. – V. 168(8). – № 0852512.
18. Nikolaev, A. Reduction of ZrO₂ during SNF pyrochemical reprocessing / A. Nikolaev, A. Suzdaltsev, O. Pavlenko, Y. Zaikov, T. Kurennykh, V. Vykhodets // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2021. – V. 168(3). – № 036506.

19. Gese, N.J. Electrochemistry of LiCl–Li₂O–H₂O molten salt systems (No. INL/CON12-26774) / N.J. Gese, B. Pesic // Idaho National Laboratory (INL). – 2013.
20. Hur, J.-M. Can Carbon Be an Anode for Electrochemical Reduction in a LiCl–Li₂O Molten Salt / J.-M. Hur, J.-S. Cha, E.-Y. Choi // ECS Electrochemistry Letters. – 2014. – V. 3, – № 10. – P. E5–E7.
21. Kim, S.-W. Carbon anode with repeatable use of LiCl molten salt for electrolytic reduction in pyroprocessing / S.-W. Kim, M.K. Jeon, H.W. Kang, S.-K. Lee, E.-Y. Choi, W. Park, S.-S. Hong, S.-C. Oh, J.-M. Hur // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – V. 130. – № 1. – P. 463–467.
22. Bolmont, M. LiCl–KCl eutectic molten salt as an original and efficient medium to intercalate metals into graphite: Case of europium / M. Bolmont, S. Cahen, M. Fauchard, R. Guillot, G. Medjahdi, P. Berger, G. Lamura, P. Lagrange, C. Hérold // Carbon. – 2018. – V. 133. – P. 379–383.
23. Ding, L. Electrochemical studies based on the extraction of Zr on Cu electrode in the LiCl–KCl molten salt / L. Ding, Y. Yan, V. Smolenski, A. Novoselova, Y. Xue, F. Ma, M. Zhang // Separation and Purification Technology. – 2021. – V. 279, – № 119683.
24. Li, Z. Electrolytic Separation of Dy from Sm in Molten LiCl–KCl Using Pb–Bi Eutectic Alloy Cathode / Z. Li, D. Tang, S. Meng, L. Gu, Y. Dai, Z. Liu // Separation and Purification Technology. – 2021. – V. 276. – № 119045.
25. Liu, Z. Investigation on electrochemical behaviors of MgCl₂ impurity in LiCl–KCl melt / Z. Liu, G. Lu, J. Yu // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2021. – V. 886. – № 115131.
26. Polyakov, P.V. Исследование теплопроводности расплавов системы KCl–CaCl₂ / P. V. Polyakov, E. M. Hildebrandt // TVT. – 1974. – V. 12, – № 6. – С. 1313–1315.
27. Laitinen, H.A. Preparation of pure fused lithium chloride-potassium eutectic solvent / H.A. Laitinen, W.S. Ferguson, and R.A. Osteryoung // Journal of the Electrochemical Society. – 1957. – V. 104. – № 8. – P. 516–520.
28. Swain, L. Redox behavior of moisture in LiCl–KCl eutectic melts: A cyclic voltammetry study / L. Swain, S. Ghosh, G. Pakhui, B. Reddy // Nuclear Technology. – 2021. – V. 207. – P.119–146.

29. Yasinskiy, A. Electrochemical reduction and dissolution of liquid aluminium in thin layers of molten halides / A. Yasinskiy, P. Polyakov, Y. Yang, Zh. Wang, A. Suzdaltsev, I. Moiseenko, S.K. Padamata // *Electrochimica Acta*. – 2021. – V. 366. – № 137436.
30. Zhuk, S.I. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melts / S.I. Zhuk, A.V. Isakov, A.P. Apisarov, O.V. Grishenkova, V.A. Isaev, E.G. Vovkotrub, Y.P. Zaikov, // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164(8). – P. H5135–H5138.
31. Zhang, K. Purification of lithium chloride-potassium chloride eutectic.[LiCl–KCl共晶熔盐的纯化] / K. Zhang, Y. Wang, Y. Xiao, R. Lin, Y. Jia, H. He // *Journal of Nuclear and Radiochemistry*. – 2018. – V. 40(6). – P. 382–387.
32. Eun, H.C. Recycling of LiCl–KCl eutectic based salt wastes containing radioactive rare earth oxychlorides or oxides / H.C. Eun, Y.Z. Cho, S.M. Son, T.K. Lee, H.C. Yang, I.T. Kim, H.S. Lee // *Journal of Nuclear Materials*. – 2012. – V. 420(1–3). – P. 548–553.
33. Eun, H. C. Distillation and condensation of LiCl–KCl eutectic salts for a separation of pure salts from salt wastes from an electrorefining process / H.C. Eun, H.C. Yang, H.S. Lee, I.T. Kim // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – V. 395(1–3). – P. 58–61.
34. Salyulev, A.B. Selective evaporation of the components of molten $(\text{LiCl-KCl})_{\text{eut}}$ – BaCl_2 – SrCl_2 – NdCl_3 mixtures at low pressures / A.B. Salyulev, N.I. Moskalenko, V.Yu. Shishkin, Yu.P. Zaikov // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2021. – V. 2021. – № 2. – P. 151–158.
35. Salyulev, A.B. Distillation of lithium chloride from the products of uranium dioxide metallization / A.B. Salyulev, A.V. Shishkin, V.Y. Shishkin, Y.P. Zaikov // *Atomic Energy*. – 2019. – V. 126(4). – P. 226–229.
36. Akimov, D.V. Separation of rare earth elements by zone recrystallization / D.V. Akimov, A.N. Dyachenko, N.B. Egorov, N.A. Zhuravlev // *Materials Science and Engineering*. – 2016. – V. 112. – № 012014.
37. Wan, H. The impurities distribution and purification efficiency of high-purity aluminum preparation by zone melting in vacuum / H. Wan, B. Xu, B. Yang, J. Zhao, Y. Dai // *Vacuum*. – 2020. – V. 171. – № 108839.

38. Шишкин, В.Ю. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки / В.Ю. Шишкин, В.С. Митяев // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1982. – №11. – С. 1917–1918.
39. Wietelmann, U. "Lithium and Lithium Compounds" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / U. Wietelmann, R.J. Bauer. – Weinheim: Wiley–VCH, 2005.
40. Тимошевский, А.Н. Высокотемпературное разложение карбоната лития при атмосферном давлении / А.Н. Тимошевский, М.Г. Кталхерман, В.А. Емелькин, Б.А. Поздняков, А.П. Замятин // Теплофизика высоких температур. – 2008. – Том 46. – № 3. – С. 457–465.
41. Кталхерман, М.Г. Получение оксида лития при разложении карбоната лития в потоке теплоносителя / М.Г. Кталхерман, В.А. Емелькин, Б.А. Поздняков // Теоретические основы химической технологии. – 2009. – Том 43. – № 1. – С. 93–98.
42. Shi, L. Process of thermal decomposition of lithium carbonate / L. Shi, T. Qu, D. Liu, Y. Deng, B. Yang, Y. Dai // Minerals, Metals and Materials Series. – 2020. – P. 107–116.
43. Вулих, А.И. Окись и безводная гидроокись лития / А.И. Вулих, М.И. Маковецкий, Л.Д. Приходько // ИРЕА. Методы получения химических препаратов и реактивов. – 1967. – № 16. – С. 54–55.
44. Губер, Ф. Руководство по неорганическому синтезу (в 6-ти томах). Т.2. / Ф. Губер, М. Шмайсер, П.В. Шенк, Ф. Фехер, Р. Штойдель, Р. Клемент; под ред. Г. Брауэра. М.: – Мир, 1985. – 338 с.
45. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
46. 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.

47. Artsdalen, E. Van. Electrical Conductance and Density of Molten Salt Systems: KCl–LiCl, KCl–NaCl and KCl–KI / E. Van Artsdalen, I. Yaffe // *Journal of Physical Chemistry*. – 1953. – V. 59. – P. 118–127.
48. Cao, G. Development of a Li₂O sensor based on a yttria stabilized zirconia membrane for oxide reduction in a molten LiCl–Li₂O electrolyte at 650°C / G. Cao, S. Herrmann, S. Li, R. Hoover, J. King, B. Serrano-Rodriguez, K. Marsden // *Nuclear Technology*. – 2020. – V. 206(4). – P. 577–586.
49. Xiao, W. The electrochemical reduction processes of solid compounds in high temperature molten salts / W. Xiao, D. Wang // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43(10). – P. 3215–3228.
50. Choi, E.-Y. Reoxidation of uranium metal immersed in a Li₂O–LiCl molten salt after electrolytic reduction of uranium oxide / E.-Y. Choi, M. K. Jeon, J. Lee, S.-W. Kim, S.K. Lee, S.-J. Lee, D.H. Heo, H.W. Kang, S.-C. Jeon, J.-M. Hur // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – V. 485. – P. 90–97.
51. Коршунов, Б.Г. Диаграммы плавкости хлоридных систем. Справочник / Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов, Д.В. Дробот. Л.: – Химия, 1972. – 384 с.
52. База данных по термодинамическим свойствам неорганических веществ URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=KCl-LiCl.jpg&dir=FTsalt.
53. Li, L. Electrochemical conversion of CO₂ to carbon and oxygen in LiCl–Li₂O melts / L. Li, Z. Shi, B. Gao, X. Hu, Z. Wang // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 190. – P. 655–658.
54. 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.
55. Sakamura, Y. Solubility of Li₂O in molten LiCl–MCl_x (M = Na, K, Cs, Ca, Sr, or Ba) binary systems/ Y. Sakamura // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2010. – V. 157. – № 9. – P. E135–E139.

56. Kim, D.-H. Solubility measurement of Li_2O in LiCl molten salt for electro-reduction process / D.-H. Kim, S.-E. Bae, J.-Y. Kim, T.-H. Park, Y.J. Park, K. Song // *Asian Journal of chemistry*. – 2013. – V. 25. – № 12. – P. 7055–7057.
57. Usami, T. Pyrochemical reduction of uranium dioxide and plutonium dioxide by lithium metal / T. Usami, M. Kurata, T. Inoue, H.E. Sims, S.A. Beetham, J.A. Jenkins // *Journal of Nuclear Materials*. – 2002. – V. 300(1). – P. 15–26.
58. Mullabaev, A. Properties of the $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ 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.
59. Khokhlov, V. Heat capacity and thermal conductivity of molten ternary lithium, sodium, potassium, and zirconium fluorides mixtures / V. Khokhlov, I. Korzun, V. Dokutovich, E. Filatov // *Journal of Nuclear Materials*. – 2011. – V. 410(1-3). – P. 32–38.
60. Duemmler, K. Evaluation of thermophysical properties of the LiCl-KCl system via ab initio and experimental methods / K. Duemmler, Y. Lin, M. Woods, T. Karlsson, R. Gakhar, B. Beeler // *Journal of Nuclear Materials*. – 2022. – V. 559. – № 153414.
61. Basin, A.S. The LiCl-KCl binary system / A.S. Basin, A.B. Kaplun, A.B. Meshalkin, N.F. Uvarov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2008. – V. 53. – № 9. – P. 1509–1511.
62. Baker, C. Development of a kg-Scale Oxide Reduction Module for Spent Light Water Reactor Fuel / C. Baker, T.M. Pfeiffer, S.D. Herrmann, S.B. Park, S.H. Kim // *Proceedings of International Pyroprocessing Research Conference Fontana, Wisconsin, USA, August 26 – 29. – 2012.*
63. Herrmann, S.D. Electrolytic Reduction of Spent Light Water Reactor Fuel Bench-Scale Experiment Results / S.D. Herrmann, S.I. Li, M.F. Simpson // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2007. – V. 44. – № 3. – P. 361–367.
64. Herrmann, S.D. Separation and Recovery of Uranium Metal from Spent Light Water Reactor Fuel Via Electrolytic Reduction and Electrefining / S.D. Herrmann, S.X. Li // *Nuclear Technology*. – 2010. – V. 171. – P. 247–265.

65. Simpson, M.F. Modeling the Pyrochemical Reduction of Spent UO_2 Fuel in a Pilot-Scale Reactor / M.F. Simpson, S.D. Herrmann // *Nuclear Technology*. – 2008. – V. 162. – P. 179–183.
66. Iizuka, M. Electrochemical reduction of $(\text{U-40Pu-5Np})\text{O}_2$ in molten LiCl electrolyte / M. Iizuka, Y. Sakamura, T. Inoue // *Journal of Nuclear Materials*. – 2006. – V. 359. – P. 102–113.
67. Sakamura, Y. Electrolytic Reduction and Electrefining of Uranium to Develop Pyrochemical Reprocessing of Oxide Fuels / Y. Sakamura, T. Omori // *Nuclear Technology*. – 2010. – V. 171. – P. 266–275.
68. Choi, E.-Y. Electrochemical reduction behavior of a highly porous SIMFUEL particle in a LiCl molten salt / E.-Y. Choi, J.W. Lee, J.J. Park, J.-M. Hur, J.-K. Kim, K.Y. Jung, S.M. Jeong // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – V. 207–208. – P. 514–520.
69. Jeong, S.M. Electrolytic production of metallic uranium from U_3O_8 in a 20-kg batch scale reactor / S.M. Jeong, S.-B. Park, S.-S. Hong, C.-S. Seo, S.-W. Park // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2006. – V. 268. – № 2. – P. 349–356.
70. Park, B.H. Electrolytic reduction of spent oxide fuel in a molten LiCl–Li₂O system / B.H. Park, S.B. Park, S.M. Jeong, C.-S. Seo, S.-W. Park // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2006. – V. 270. – № 3. – P. 575–583.
71. Hur, J.-M. Electrochemical reduction of UO_2 to U in a LiCl–KCl–Li₂O molten salt / J.-M. Hur, S.-S. Hong, H. Lee // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2013. – V. 295. – P. 851–854.
72. Vishnu, D.S.M. Factors Influencing the Direct Electrochemical Reduction of UO_2 Pellets to Uranium Metal in CaCl_2 – 48 mol.% NaCl Melt / D.S.M. Vishnu, N. Sanil, G. Panneerselvam, S.K. Mahato, K.V. Soja, K.S. Mohandas, K. Nagarajan // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2013. – V. 160. – № 11. – P. D583–D592.
73. Nagarajan, K. Development of Pyrochemical Reprocessing for Spent Metal Fuels / K. Nagarajan, B.P. Reddy, S. Ghosh, G. Ravisankar, K.S. Mohandas, U.K. Mudali, K.V.G. Kutty, K.V.K. Viswanathan, C.A. Babu, P. Kalyanasundaram, P.R.V. Rao, B. Raj // *Energy Procedia*. – 2011. – V. 7. – P. 431–436.

74. Mohandas, K.S. Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: A review / K.S. Mohandas // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. – 2013. – V. 122. – №. 4. – P. 195–212.
75. Galasiu, I. Inert Anodes for Aluminium Electrolysis / I. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 2007. – 212 p.
76. Billehaug, K. Inert anodes for aluminium electrolysis in Hall–Heroult cells (2) / K. Billehaug, H.A. Oye // *Aluminum*. – 1981. – V. 57. – №3. – P. 228–231.
77. Pawlek, R. P. Inert Anodes: an Update / R. P. Pawlek // *TMS Light Metals*. – 2008. – P. 1039–1045.
78. Беляев, А.И. Электролиз глинозёма с несгораемыми (металлическими) анодами / А.И. Беляев, Я.Е. Студенцов // *Лёгкие металлы*. – 1936. – №3. – С. 15–24.
79. Ray, S.P. Inert Anodes for Hall Cells / S.P. Ray // *Light Metals*. – 1986. – V. 2. – P.287–298.
80. Yin, H. On the development of metallic inert anode for molten $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ System / H. Yin, L. Gao, H. Zhu, X. Mao, F. Gan, D. Wang // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – №9. – P. 3296–3302.
81. Chapman, V. Anodic behaviour of oxidized NiFe alloys in cryolite-alumina melts / V. Chapman, B.J. Welch, M. Skyllas-Kazacos // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – P. 1227–1238.
82. Suzdaltsev, A.V. Voltammetric and chronopotentiometric study of nonstationary processes at the oxygen-evolving anodes in $\text{KF--NaF--AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ melt / A.V. Suzdaltsev, A.P. Khramov, V.A. Kovrov, O.V. Limanovskaya, V.N. Nekrasov, Yu.P. Zaikov // *Material Science Forum*. – 2016. – V. 844. – P. 19–26.
83. Некрасов, В.Н. Стационарный анодный процесс на платине в расплавах $\text{KF--NaF--AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ / В.Н. Некрасов, О.В. Лимановская, А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2014. – №4. – С. 71–79.
84. Kovrov, V.A. Character of the corrosion destruction of inert anodes during electrolysis of cryolite alumina melt and the reasons for it / V.A. Kovrov, N.I. Shurov, A.P. Khramov, Y.P. Zaikov // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2009. – V. 50. – № 5. – P. 492–499.

85. Jeong, S.M. Electrochemical behavior of a platinum anode for reduction of uranium oxide in a LiCl molten salt / S.M. Jeong, H.-S. Shin, S.-H. Cho, J.-M. Hur, H.S. Lee // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54. – № 26. – P. 6335–6340.
86. Joseph, T.B. A cyclic voltammetry study of the electrochemical behavior of platinum in oxide-ion rich LiCl melts / T.B. Joseph, N. Sanil, L. Shakila, K.S. Mohandas, K. Nagarajan // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 139. – P. 394–400.
87. Sakamura, Y. Electrochemical Reduction of UO_2 in Molten CaCl_2 or LiCl/ Y. Sakamura, M. Kurata, T. Inoue // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2006. – V. 153. – № 3. – P. D31–D39.
88. Park, W. An experimental study for Li recycling in an electrolytic reduction process for UO_2 with a Li_2O –LiCl molten salt / W. Park, J.M. Hur, S.-S. Hong, E.-Y. Choi, H.S. Im, S.-C. Oh, J.-W. Lee // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – V. 441. – № 1–3. – P. 232–239.
89. Kado, Y. Stability of a boron-doped diamond electrode in molten chloride systems / Y. Kado, T. Goto, R. Hagiwara // *Diamond and Related Materials*. – 2009. – V. 18. – P. 1186–1190.
90. Merwin, A. Alternate Anodes for the Electrolytic Reduction of UO_2 / A. Merwin, D. Chidambaram // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. – 2015. – Vol. 46. – P. 536–544.
91. Sakamura, Y. Applicability of nickel ferrite anode to electrolytic reduction of metal oxides in LiCl– Li_2O melt at 923 K / Y. Sakamura, M. Iizuka. // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 189. – P. 74–82.
92. Дубовцев, А.Б. Применение оксидных электродов в качестве инертных анодов для электролиза оксидно-галогенидных расплавов / А.Б. Дубовцев, Ю.П. Зайков, Н.М. Барбин, Е.Ю. Зайнулина, В.П. Батухтин, Л.Е. Ивановский // *Расплавы*. – 1991. – №3. – С. 269–273.
93. Дубовцев, А.Б. Поведение оксидных анодов при электролизе хлоридных расплавов. 1. Взаимодействие оксидных электродов с расплавом/ А.Б. Дубовцев, Ю.П. Зайков, В.П. Батухтин, Л.Е. Ивановский // *Расплавы*. – 1992. – №1. – С. 35–40.

94. Kim, S.-W. Chemical Stability of Conductive Ceramic Anodes in LiCl–Li₂O Molten Salt for Electrolytic Reduction in Pyroprocessing / S.-W. Kim, H.W. Kang, M.K. Jeon, S.-K. Lee, E.-Y. Choi, W. Park, S.-S. Kong, S.-C. Oh, J.-M. Hur // Nuclear Engineering and Technology. – 2016. – V. 4. – № 14. – P. 997–1001.
95. Дубовцев, А.Б. Процессы, протекающие на аноде из оксида никеля при электролизе расплава CaCl₂–CaO: автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Дубовцев Александр Борисович. – Екатеринбург, 1992. – 14 с.
96. Дубовцев, А.Б. Процессы, протекающие на аноде из оксида никеля при электролизе расплава CaCl₂–CaO: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Дубовцев Александр Борисович. – Екатеринбург, 1992. – 126 с.
97. Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов [Текст]: пер. с англ / П. Кофстад. – М.: Мир, 1975. – 396 с. : ил.
98. Лазарев, В.Б. Электропроводность окисных систем и пленочных структур [Текст] / В.Б. Лазарев, В.Г. Красов, И.С. Шаплыгин. – М: Наука, 1979. – 168 с.: ил.;
99. Степанов, Г.К. Электропроводность системы NiO–Li₂O в интервале температур от 20 до 900°C / Г.К. Степанов, А.М. Трунов // Известия Сибирского отделения АН СССР. – 1961. – № 6. – С. 67–70.
100. Дубовцев, А.Б. Равновесные потенциалы оксидного электрода в расплаве CaCl₂–CaO / А.Б. Дубовцев, Ю.П. Зайков, Л.Е. Ивановский // Расплавы. – 1994. – № 1. – С. 48–58.
101. 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.
102. 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.
103. A. Roine, HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outotec.com/HSC.

104. Зайков, Ю.П. Электролиз с оксидными анодами в хлоридно-оксидном расплаве / Ю.П. Зайков, А.Б. Дубовцев, В.П. Батухтин, А.П. Храмов, Л.Е. Ивановский // Расплавы. – 1995. – № 2. – С. 41–46.
105. Kasuya, R. Preparation of Li_2PtO_3 and its dissolution properties in hydrochloric acid / R. Kasuya, T. Miki, Y. Tai // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2013. – V. 121. – № 1410. – P. 261–264.
106. Sakamura, Y. Effect of alkali and alkaline-earth chloride addition on electrolytic reduction of UO_2 in LiCl salt bath / Y. Sakamura // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – V. 412. – P. 177–183.
107. Kim, S.-W. Electrochemical properties of noble metal anodes for electrolytic reduction of uranium oxide / S.-W. Kim, S.-K. Lee, H.W. Kang, E.-Y. Choi, W. Park, S.-S. Hong, S.-C. Oh, J.-M. Hur // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017. – V. 311. – P. 809–814.
108. Галюс З., Теоретические основы электрохимического анализа [Текст] / З. Галюс; пер. с польск. Б.Я. Каплана. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
109. Kosov, A.V. On the theory of cyclic voltammetry for multiple nucleation and growth: Scan rate influence / A.V. Kosov, O.V. Grishenkova, O.L. Semerikova, V.A. Isaev, Y.P. Zaikov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2021. – V. 883. – № 115056.
110. Минченко, В. И. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства: [монография] / В.И. Минченко, В.П. Степанов; [отв. ред. В.А. Хохлов]; РАН, УрО, Ин-т высокотемпературной электрохимии. – Екатеринбург, 2008. – 366 с.
111. Choi, E.-Y. Electrochemical reduction of porous 17 kg uranium oxide pellets by selection of an optimal cathode/anode surface area ratio / E.-Y. Choi, J.-M. Hur, I.-K. Choi, S.G. Kwon, D.-S. Kang, S.S. Hong, H.-S. Shin, M.A. Yoo, S.M. Jeong // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – V. 418(1-3). – P. 87–92.
112. Park, W. Electrolytic reduction of a simulated oxide spent fuel and the fates of representative elements in a $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ molten salt / W. Park, E.-Y. Choi, S.-W. Kim, S.-C. Jeon, Y.-H. Cho, J.-M. Hur // Journal of Nuclear Materials. – 2016. – V. 477. – P. 59–66.

113. Zaikov, Yu.P. Prospects for use of oxide composites as nonsacrificial anodes in high-temperature electrolysis of oxide-halide salt melts / Yu.P. Zaikov, A.P. Khramov, L.E. Ivanovskii // Russian Journal of Electrochemistry. – 1997. – V. 33. – P. 1306–1310.
114. Burak, A.J. Measurement of Solubility of Metallic Lithium Dissolved in Molten LiCl–Li₂O / A.J. Burak, M.F. Simpson // Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. – 2016. – V. 68. – № 10. – P. 2639–2645.
115. Karell, E.J. Separation of actinides from LWR spent fuel using molten-salt–based electrochemical processes / E.J. Karell, K.V. Gourishankar, J.L. Smith, L.S. Chow, L. Redey // Nuclear Technology. – 2001. – V. 136. – P. 342–353.
116. Пат. 2700934 МПК G21C 19/42, C25C 3/34. Способ переработки оксидного ядерного топлива / Зайков Ю.П. [и др.], Патентообладатель – Акционерное общество "Прорыв" (РФ) – заявл. 22.08.2018; опубл. 24.09.2019.