

*На правах рукописи*

**Муллабаев Альберт Рафаэлевич**

**АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВАХ LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O**

Специальность 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита  
от коррозии

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург  
2022

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

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

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

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

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

Защита состоится «25» мая 2022 г. в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 24.1.045.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

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

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН и на сайте ИВТЭ УрО РАН: [http://www.ihte.uran.ru/?page\\_id=17311](http://www.ihte.uran.ru/?page_id=17311)

Автореферат разослан «\_\_\_» апреля 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность и степень разработки темы исследования

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

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

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

С практической точки зрения целесообразно снизить рабочую температуру процесса электролиза, так как уменьшение температуры электролита снижает коррозионное воздействие электролита на конструкционные материалы. Добавка хлорида калия в систему  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  позволит снизить температуру процесса электролиза, а также понизить гигроскопичность расплава. Следует отметить, что промышленная технология очистки хлорида лития от кислородсодержащих примесей ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) для получения безводного реагента до сих пор не разработана. Присутствие влаги в электролите значительно препятствует процессу восстановления оксидов, а также усиливает коррозионное воздействие электролита на конструкционные материалы.

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

### **Цель работы**

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

### **Основные задачи исследования:**

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

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

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

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

### **Научная новизна и теоретическая значимость работы**

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

2. Установлено, что растворимость  $\text{Li}_2\text{O}$  в расплавах  $\text{LiCl}$  линейно снижается при уменьшении температуры и увеличении концентрации  $\text{KCl}$  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  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  в катодном процессе. Впервые определены скорости процесса окисления платины при анодных потенциалах, соответствующих пикам тока образования платината лития и кислорода. Установлено, что лимитирующей стадией процесса окисления оксид-ионов на платиновом аноде является диффузия.

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

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

### **Практическая значимость работы**

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

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

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

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

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

### **Методология и методы исследования**

Процедура разработки методик получения высокочистых  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$  и синтеза  $\text{Li}_2\text{O}$  требует определение химического состава реагентов на всех этапах работы. Для определения компонентного и элементного состава проб исследуемых объектов использовали комплекс современных методов анализа: масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр NexIon 2000, Perkin Elmer, США), атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр Optima 4300 DV, Perkin Elmer, США), рентгеновскую дифракцию (дифрактометр Miniflex 600, Rigaku, Япония), рН-метрию (иономер рХ-150 МИ, ООО «Измерительная техника», РФ) и кислотно-основное титрование.

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

равновесий в системах LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O 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-Li<sub>2</sub>O в расплавах LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O, 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-Li<sub>2</sub>O после длительных электролизных испытаний в расплаве LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O 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-Li<sub>2</sub>O, [LiCl-(10 мол.%)KCl]-Li<sub>2</sub>O, [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li<sub>2</sub>O и температурной зависимости растворимости оксида лития в исследованных системах.
3. Закономерности кинетики анодных процессов на платине и керамическом аноде NiO-Li<sub>2</sub>O в расплавах [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li<sub>2</sub>O.
4. Результаты электролизных испытаний керамического анода NiO-Li<sub>2</sub>O в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li<sub>2</sub>O.

### **Личный вклад автора**

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

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

### **Достоверность полученных результатов**

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

### **Апробация работы**

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

### **Публикации**

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



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**В первой главе** представлены результаты исследований по разработке методики получения высокочистых хлоридов лития и калия на опытно-промышленной установке очистки солей. Подробно описана разработанная нами методика синтеза  $\text{Li}_2\text{O}$  с массовой долей основного вещества не менее 99%.

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

Показано, что увеличение скорости движения нагревателя установки зонной плавки от 2 до 6 см/ч приводит к ухудшению качества получаемого  $\text{LiCl}$ . При двух циклах зонной плавки массовая доля примесей уменьшается в два раза, по сравнению с одним циклом, при этом концентрация кислородсодержащих примесей ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) не изменяется. На основании экспериментальных исследований для получения высокочистых  $\text{LiCl}$  и  $\text{KCl}$  была подобрана скорость движения нагревателя установки зонной плавки, равная 3 см/ч, при одном цикле зонной плавки. В результате испытаний было произведено более 100 кг  $\text{LiCl}$  с массовой долей основного вещества 99,80 мас.% и выходом чистой соли более 75%.

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

Показатель рН растворов очищенной соли указывает на отсутствие таких кислородсодержащих примесей, как  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . На эффективность очистки  $\text{LiCl}$  методом зонной плавки указывают результаты анализа хвостовой части соли после очистки.

Предложена методика количественной оценки содержания кислородсодержащих примесей в очищенном  $\text{LiCl}$  методом рН-метрии. Метод рН-метрического определения кислородсодержащих примесей в  $\text{LiCl}$  основан на измерении рН раствора пробы ( $20 \text{ г/дм}^3 \text{ LiCl}$ ) и сравнении рН анализируемого раствора с эталонными растворами  $\text{LiCl}$  с известным содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Таблица 1 – Состав  $\text{LiCl}$  (FMS, Великобритания) на всех стадиях очистки

Определяемый параметр	Исходный	После сушки	Плавленный	После зонной плавки	Хвостовая часть
Ва, мас. %	0,0004	0,0007	0,0006	$\leq 0,0001$	0,0040
Са, мас. %	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003	0,0021
Сs, мас. %	0,002	0,002	0,002	$\leq 0,001$	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	$\leq 0,0001$	0,0008
Si, мас. %	0,0006	0,0006	0,0005	0,0003	0,0013
LiOH, мас. %	*	*	0,005	*	0,056
$\text{Li}_2\text{CO}_3$ , мас. %	*	*	0,008	*	0,013
$\text{H}_2\text{O}$ , мас. %	0,45	**	**	**	**
Сумма контролируемых примесей, мас. %	$\leq 0,8056$	$\leq 0,3646$	$\leq 0,3770$	$\leq 0,1325$	$\leq 0,8848$
рН раствора соли ( $20,0 \text{ г/дм}^3$ )	7,20	7,43	8,33	6,75	10,50
Примечание – рН дистиллированной воды без $\text{CO}_2$ – 6,90; * – не обнаружен; ** – не определяли.					

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

Таблица 2 – Состав KCl на разных этапах очистки

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

Методика синтеза  $\text{Li}_2\text{O}$ , заключающаяся в термическом разложении  $\text{LiOH}$  в тиглях из  $\text{MgO}$  под вакуумом до температуры плавления, с последующей обработкой продукта синтеза водородом для удаления  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , позволяет получать  $\text{Li}_2\text{O}$  с массовой долей основного вещества не менее 99% и содержанием  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  не более 0,5 мас. %.

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

влияние температуры и концентрации KCl на растворимость  $\text{Li}_2\text{O}$  в расплавах LiCl-KCl.

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

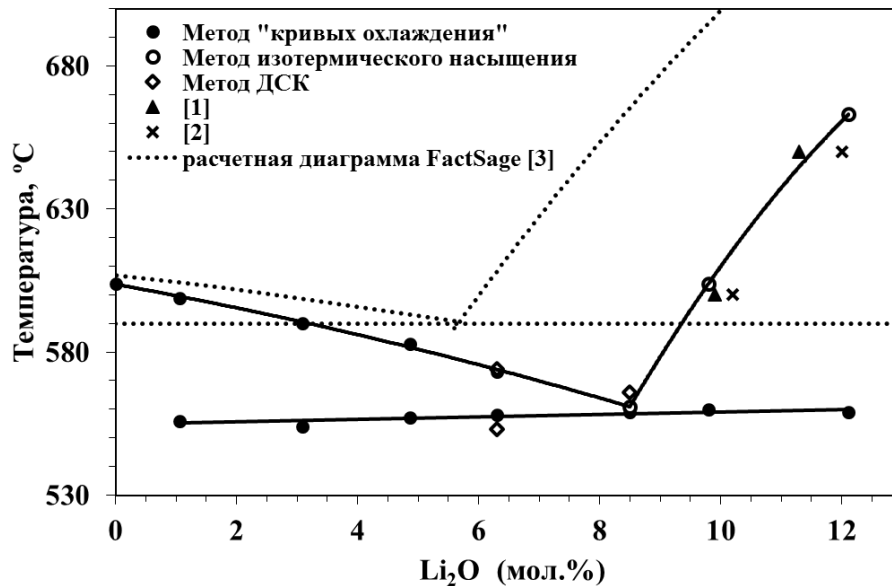


Рисунок 1 – Фрагмент фазовой диаграммы LiCl- $\text{Li}_2\text{O}$

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

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

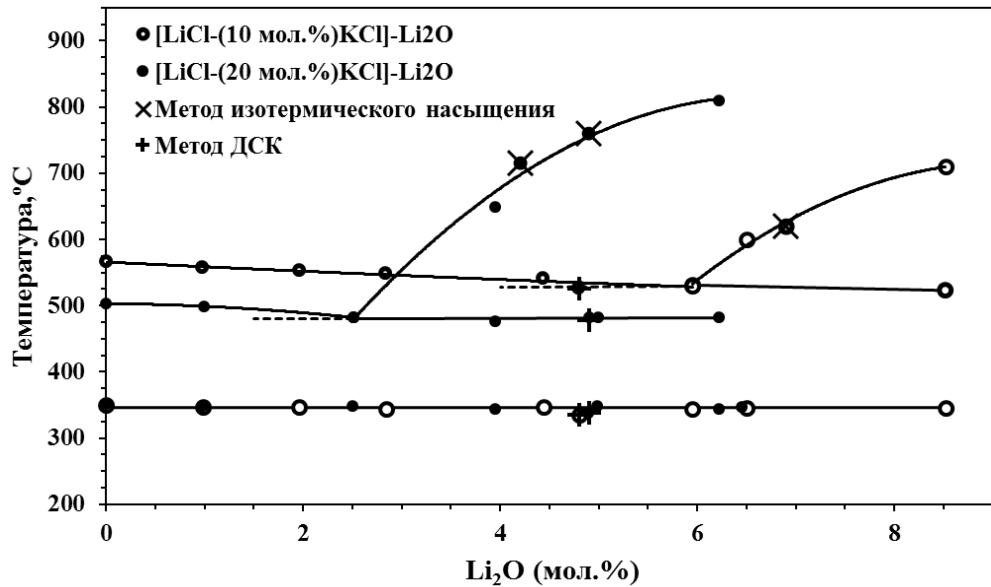


Рисунок 2 – Фрагменты фазовых диаграмм систем [LiCl-(10 мол.%)KCl]-Li<sub>2</sub>O и [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li<sub>2</sub>O

Показано, что растворимость Li<sub>2</sub>O, определённая методом изотермического насыщения и фильтрованием расплава, линейно уменьшается при снижении температуры. Добавка KCl в расплав LiCl существенно снижает растворимость Li<sub>2</sub>O.

Зависимость растворимости ( $s$ , мол.%) Li<sub>2</sub>O в расплавах LiCl-KCl от температуры (°C) описывается следующими уравнениями:

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

в диапазоне температур от 560 до 650°C;

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

в диапазоне температур от 550 до 650°C;

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

в диапазоне температур 550-650°C.

На основании анализа результатов исследования фазовых равновесий в системах LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O и растворимости Li<sub>2</sub>O в расплавах LiCl-KCl определены составы расплавов, перспективных для использования в качестве электролита для электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива.

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

На основе полученных результатов для практического применения могут быть использованы расплавы LiCl-Li<sub>2</sub>O с добавкой 10-20 мол.% KCl, при этих концентрациях хлорида калия в системе сохраняется достаточно высокая растворимость Li<sub>2</sub>O, а рабочую температуру электролита можно снизить на 50-100°C.

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

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

Поляризационными измерениями в расплаве LiCl-(20 мол.%)KCl было установлено, что платина окисляется с образованием ионов Pt<sup>2+</sup> при потенциале 3,08 В при 650°C и 3,14 В при 550°C по реакции:



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



При более положительных потенциалах возможно электрохимическое окисление NiO до O<sub>2</sub> и ионов Ni<sup>2+</sup>:



Потенциал растворения электрода NiO-Li<sub>2</sub>O согласно экспериментальным данным положительнее на 100 мВ, чем потенциал растворения Pt, что несомненно является преимуществом оксидного анодного материала.

Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt электроде в расплавах LiCl-(20 мол.%)KCl-(1,6 мол.%)Li<sub>2</sub>O при температурах 650 и 550°C, показаны на рисунке 3. На всех вольтамперограммах при прямой и обратной развертках наблюдается несколько пиков. Природу процессов, протекающих на платиновом электроде, устанавливали с помощью потенциостатического электролиза при потенциалах пиков тока.

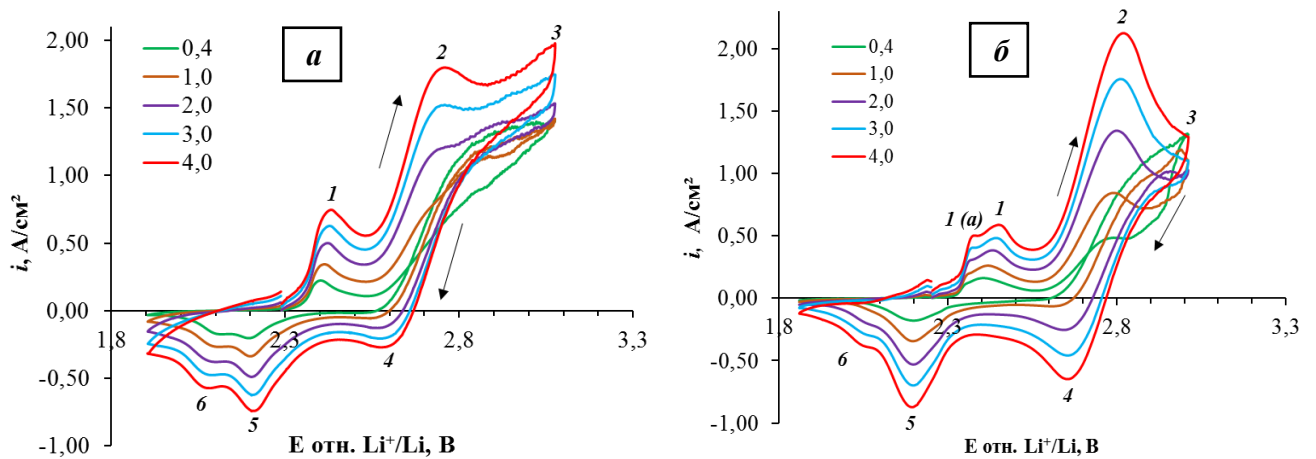


Рисунок 3 – Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt аноде в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(1,6 мол.%)Li<sub>2</sub>O при температурах и 650 (а) и 550°C (б).

Скорость развертки потенциала (В/с) указана на рисунке

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

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

По изменению массы электрода до эксперимента и после удаления  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  была определена скорость окисления платины при потенциале 2,41 В, которая составила  $4,96 \text{ мг(Pt)/(см}^2 \cdot \text{ч)}$ .

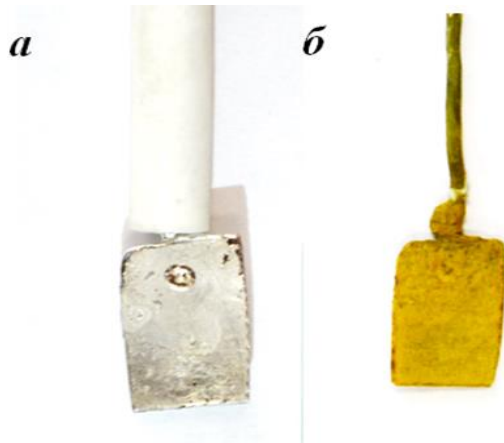
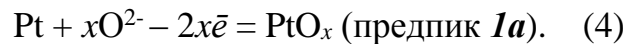


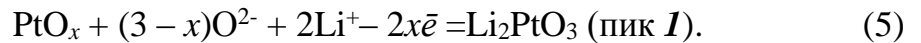
Рисунок 5 – Pt анод до (а) и после (б) электролиза при потенциале 2,41 В

На основании исследований предложен двухстадийный механизм окисления Pt до  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  в анодном процессе и двухстадийное восстановление  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  в катодном процессе.

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



Пик *1* связан с окислением  $\text{PtO}_x$  до  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  по реакции:



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

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

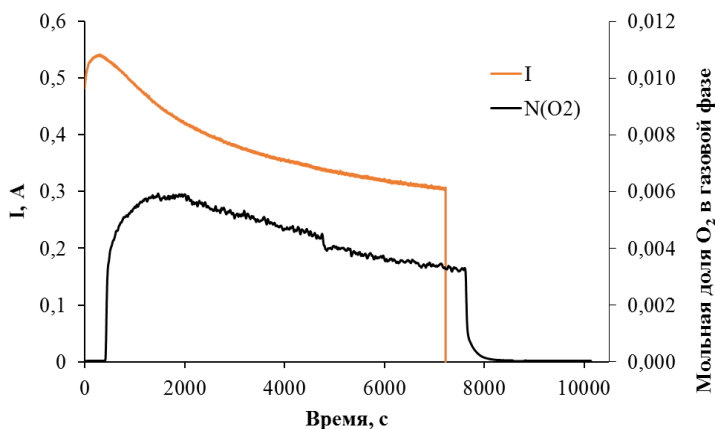


Рисунок 6 – Зависимость тока на Pt аноде и концентрации  $\text{O}_2$  в газовой фазе во время электролиза при  $E_{\text{Pt}} = 2,80 \text{ В}$

В процессе электролиза происходило увеличение концентрации  $\text{O}_2$  в выходящем из ячейки аргоне от фоновой концентрации в перчаточном боксе (8-10 ppm) до десятых долей объемного процента (рисунок б).

Снижение тока и

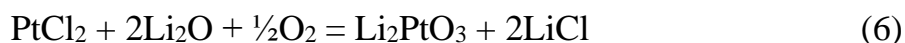


концентрации  $O_2$  в газовой фазе в процессе электролиза связано с уменьшением концентрации  $Li_2O$  в расплаве пропорционально количеству пропущенного электричества. По разнице масс электрода до и после электролиза были оценены скорость окисления Pt и выход по току  $O_2$ , которые составили  $17,8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

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

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

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



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

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

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

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

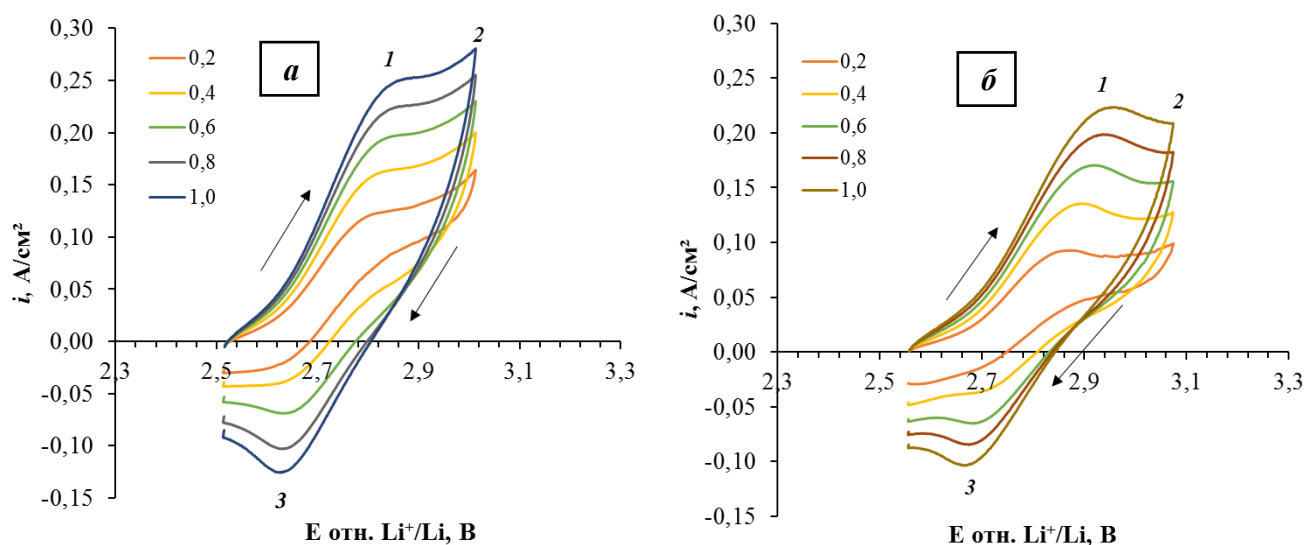


Рисунок 7– Циклические вольтамперограммы, полученные на керамическом аноде NiO-(2,5 мас.%)Li<sub>2</sub>O в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-(0,7 мол.%)Li<sub>2</sub>O при температурах 650°C (*a*) и 550°C (*б*). Скорость развертки потенциала (В/с) указана на рисунке

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

Исследования анодных процессов методом стационарных поляризационных кривых (рисунок 8) показали, что при высоких перенапряжениях процесс окисления оксид-ионов на электродах из Pt и NiO-Li<sub>2</sub>O контролируется диффузией, что согласуется с данными, полученными методом циклической вольтамперометрии. Получить воспроизводимые данные по величинам предельных плотностей тока на электродах из Pt и NiO-Li<sub>2</sub>O не удалось. Для электрода из Pt это, вероятно, связано с изменением площади поверхности электрода и перемешиванием расплава, выделяющимся в ходе анодного процесса газообразным кислородом. Платинат лития, образующийся на поверхности анода, может частично блокировать поверхность анода, тем самым уменьшая рабочую площадь электрода.

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

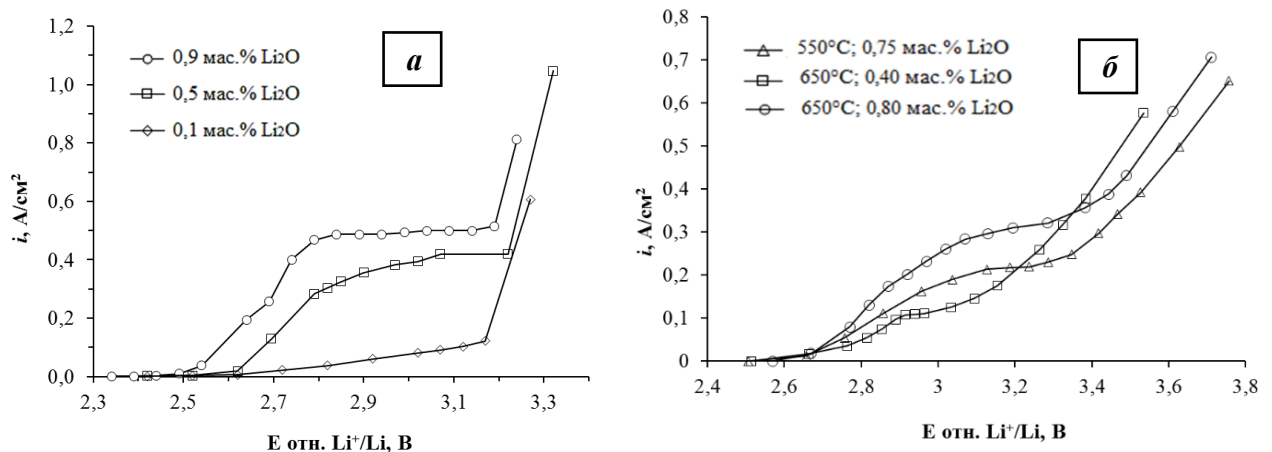


Рисунок 8 – Стационарные поляризационные кривые, полученные на электродах из Pt при 650°C (а) и NiO-Li<sub>2</sub>O (б) в расплавах LiCl-(20 мол.%)KCl-Li<sub>2</sub>O, температура и содержание Li<sub>2</sub>O указаны на рисунке

На основе результатов поляризационных измерений сделан вывод о том, что керамический электрод NiO-Li<sub>2</sub>O является инертным анодным материалом для

электролиза расплавов LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O. Выделение кислорода на этом электроде происходит без побочных процессов.

**В четвертой главе** приведены результаты испытаний керамического анода NiO-(2,5 мас.%)Li<sub>2</sub>O в процессе гальваностатического электролиза расплава [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li<sub>2</sub>O со свинцовым катодом в течение 35 часов.

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

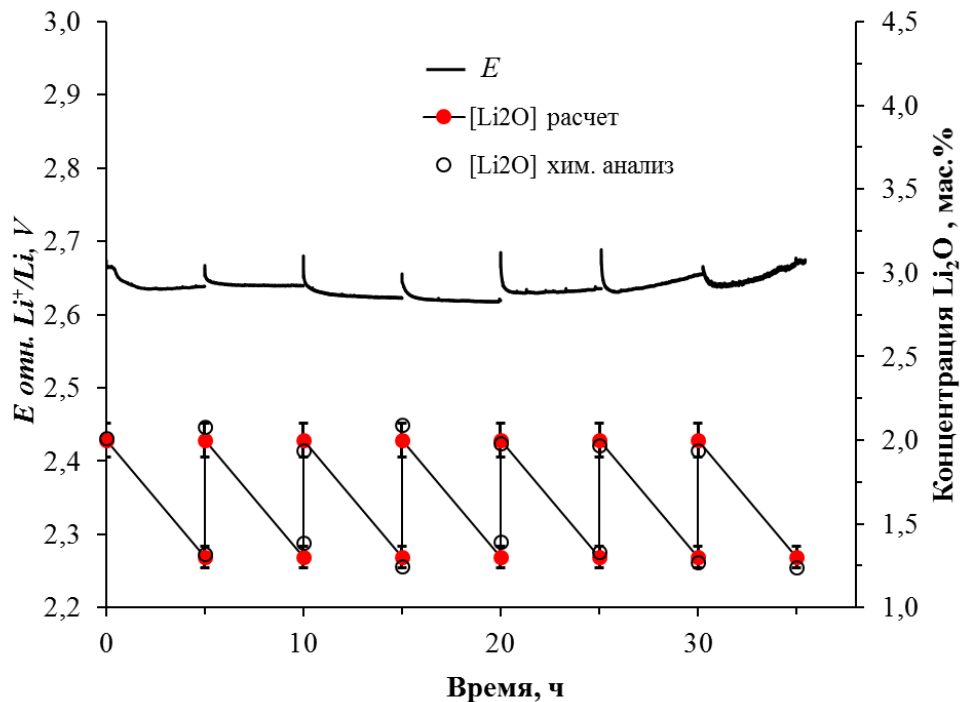


Рисунок 9 – Зависимость потенциала анода NiO-Li<sub>2</sub>O и концентрации Li<sub>2</sub>O в расплаве [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li<sub>2</sub>O во время гальваностатического электролиза

Таблица 3 – Результаты гальваностатического электролиза

Интервал времени электролиза, ч	$E_{\text{анода под током}}$ , В	Концентрация $\text{Li}_2\text{O}$ , мас.%				Выход по току $\text{O}_2$ , %
		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

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

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

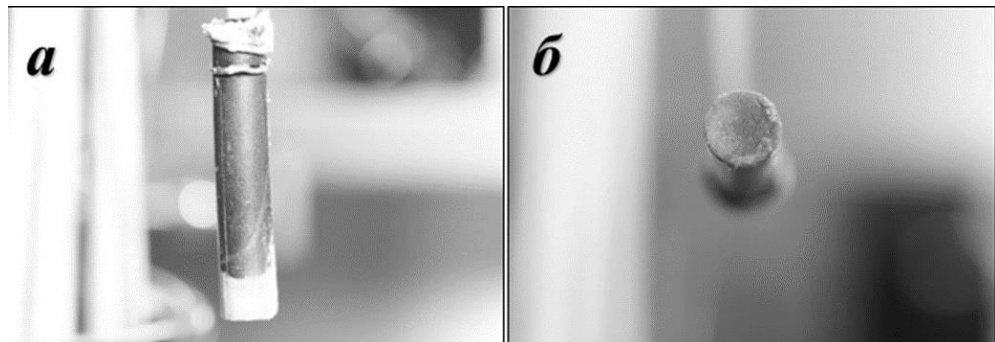


Рисунок 10 – Фотографии анода  $\text{NiO-Li}_2\text{O}$  после 35 ч электролиза  
*a* – до отмывки электролита; *б* – после отмывки электролита

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

виде увеличения шероховатости рабочей поверхности анода за счет проявления межзеренных границ. Следует отметить, что увеличение шероховатости приводит к увеличению рабочей поверхности и снижению анодной плотности тока. Анализ пробы анодного материала, отобранной с рабочей поверхности электрода после электролиза в течение 35 ч, показал, что концентрация  $\text{Li}_2\text{O}$  в анодном материале в пределах погрешности измерений соответствует исходной концентрации в керамике. Низкое содержание никеля в расплаве (уровень фона) указывает на химическую стойкость анодного материала в исследованном расплаве.

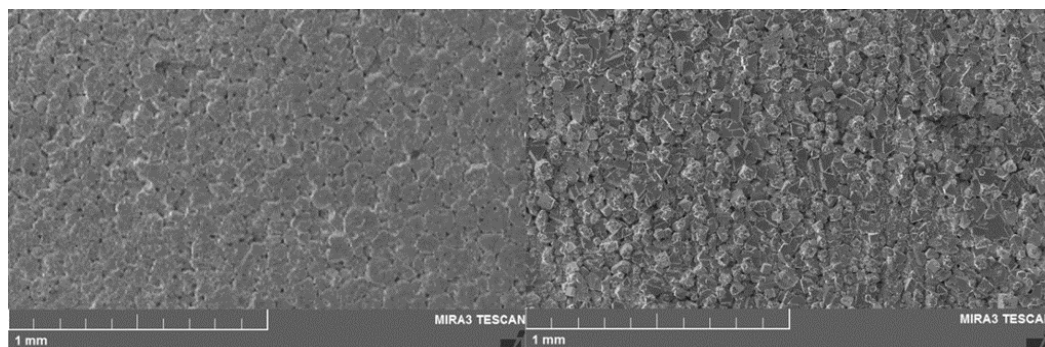


Рисунок 11 – Морфология поверхности керамического анода  $\text{NiO-Li}_2\text{O}$  до электролиза (а) и после электролиза в течение 35 ч (б)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика получения 99,80 мас.%  $\text{LiCl}$  и 99,98 мас.%  $\text{KCl}$ , заключающаяся в осушении солей, их переплавке в атмосфере сухого воздуха и последующей зонной очистке с использованием опытно-промышленной установки. Определены оптимальные технологические режимы очистки  $\text{LiCl}$  и  $\text{KCl}$  методом зонной плавки: скорость движения нагревателя узла зонной плавки 3 см/ч и один цикл очистки. Для определения качества очищенного хлорида лития предложена методика рН-метрического определения кислородсодержащих примесей. Разработана методика термического разложения  $\text{LiOH}$  для получения  $\text{Li}_2\text{O}$  с массовой долей основного вещества не менее 99% и содержанием  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  не более 0,5 мас.%.

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

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

3. Получены систематические данные об анодных процессах, протекающих на платиновом электроде в расплавах  $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ . Выявлен двухстадийный механизм окисления платины до платината лития в анодном процессе и двухстадийное восстановление  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  в катодном процессе. Впервые определены скорости процесса окисления платинового анода при потенциалах, соответствующих пикам тока образования  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  и кислорода. При потенциале 2,41 В относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$  скорость окисления платины оставляет 4,96 мг(Pt)/(см<sup>2</sup>·ч), при 2,8 В – 17,8 мг(Pt)/(см<sup>2</sup>·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  $\text{Li}^+/\text{Li}$  составляет 96,15%.

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

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

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

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

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

### Научные статьи:

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

2. **Mullabaev, A.** Properties of the LiCl–KCl–Li<sub>2</sub>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.

3. Ковров, В.А. Растворимость Li<sub>2</sub>O в расплаве LiCl–KCl / В.А. Ковров, **А.Р. Муллабаев**, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2018. – № 1. – С.61–68.

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

5. **Муллабаев, А.Р.** Циклическая вольтамперометрия на платине в расплавах LiCl–KCl и LiCl–KCl–Li<sub>2</sub>O / **А.Р. Муллабаев**, В.А. Ковров, Н.Г. Молчанова, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2021. – № 6. – С. 605–617.

### Патентный документ:

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



**Тезисы докладов:**

1. Ковров, В.А. Растворимость  $\text{Li}_2\text{O}$  в расплаве  $\text{LiCl-KCl}$  / В.А. Ковров, **А.Р. Муллабаев**, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков // Сборник докладов первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). 18–22 сентября 2017 г. Екатеринбург. – 2017. – С. 335–337.

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

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

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

**СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Sakamura, Y. Solubility of  $\text{Li}_2\text{O}$  in molten  $\text{LiCl-MCl}_x$  ( $M = \text{Na, K, Cs, Ca, Sr, or Ba}$ ) binary systems / Y. Sakamura // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – V. 157. – № 9. – P. E135–E139.

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

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