

УДК 544.653.3

А.Ю. Николаев,  
А.В. Суздальцев, канд. хим. наук,  
Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. наук,  
(ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург)

## О ВОССТАНОВЛЕНИИ $ZrO_2$ ЛИТИЕМ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВА $LiCl-KCl-Li_2O$

Расплавы  $LiCl-Li_2O$  или  $LiCl-KCl-Li_2O$  могут быть использованы для восстановления компонентов окисленного отработавшего ядерного топлива в схемах пирохимической переработки [1, 2]. При электролизе этих расплавов выделяющийся на индифферентном катоде литий восстанавливает оксиды актинидов до соответствующих металлов, в то время как оксиды редкоземельных элементов, являющиеся продуктами деления топлива, не подвергаются восстановлению. Противоречивыми являются данные относительно восстановления  $ZrO_2$ , который в значительном количестве присутствует в отработавшем топливе. Так, по разным данным  $ZrO_2$  может восстанавливаться литием до металлического циркония вплоть до степени восстановления 75 %, либо ограничено восстанавливаться лишь до цирконатов лития [3, 4]. В настоящей работе при помощи комплекса физико-химических методов изучено восстановление  $ZrO_2$  до циркония при электролизе расплава  $LiCl-KCl-Li_2O$ .

**Методика измерений.** Эксперименты и вспомогательные операции проводили в сухом аргоновом боксе. Приготовление электролита  $LiCl-KCl-Li_2O$  осуществляли по ранее описанной методике [5]. Электрохимические измерения и электролиз проводили в стальном контейнере с расплавом, который размещали в кварцевой пробирке с фторопластовой крышкой. В крышке размещали противоэлектрод, рабочие молибденовые электроды с одинаковой геометрической поверхностью (эталонный **Mo** и погруженный в тигель  $MgO$  с порошком  $ZrO_2$  электрод **Mo/ZrO<sub>2</sub>**), термопару и электрод сравнения **Bi-Li**. Для проведения измерений и электролиза использовали PGSTAT AutoLab 320N с ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Температуру расплава измеряли и поддерживали при помощи термопары Pt/PtRh и модуля USB-TC01 (National Instruments, США). Электролиз вели в импульсном гальваностатическом режиме, обеспечивающем выделение лития и фиксацию потенциала электрода при отключении тока.

По окончании электролиза продукт отмывали от электролита и анализировали рентгенофазовым методом и методом карботермического восстановления. Наряду с этим была апробирована методика сплавления восстановленного порошка с оловом, которое хорошо сплавляется с цирконием, но не восстанавливает  $ZrO_2$ .

**Результаты и обсуждение.** На Рис. 1 приведены вольтамперограммы, полученные на электродах **Mo** и **Mo/ZrO<sub>2</sub>**. На обеих видна четкая волна электровосстановления лития в области потенциалов отрицательнее -0,7 В и пик анодного растворения лития. При этом появление  $ZrO_2$  в прикатодном пространстве приводит к снижению тока анодного растворения лития. Это может быть связано с расходом выделившегося лития на восстановление  $ZrO_2$ .

При длительном импульсном электролизе наблюдали изменение потенциала катода **Mo/ZrO<sub>2</sub>** под током в диапазоне от -1,6 до -1,4 В, (Рис. 2), при этом в моменты отключения значение потенциала катода соответствовало потенциалу литиевого электрода. Это указывает на то, что выделенный литий сохраняется на катоде и практически не расходуется на восстановление порошка  $ZrO_2$ , как это наблюдается в случае восстановления  $UO_2$  литием [1]. На Рис. 3 приведены фотографии продукта восстановления  $ZrO_2$ , который по данным анализов содержал фазы  $ZrO_2$ ,  $Li_2ZrO_3$  и  $ZrO_{0,334}$  с общим содержанием кислорода  $22,7 \pm 0,7$  мас.%, что ниже, чем в  $ZrO_2$  (26,3 мас.%). При сплавлении продукта восстановления с оловом в сплав перешло не более 0,0007 мас.% циркония. Из этого следует, что восстановление  $ZrO_2$  литием в исследуемых условиях прошло только до оксидов циркония низшей валентности и цирконатов лития.

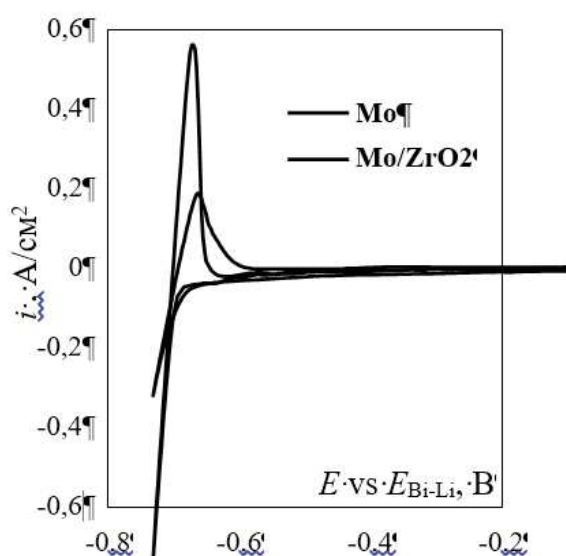
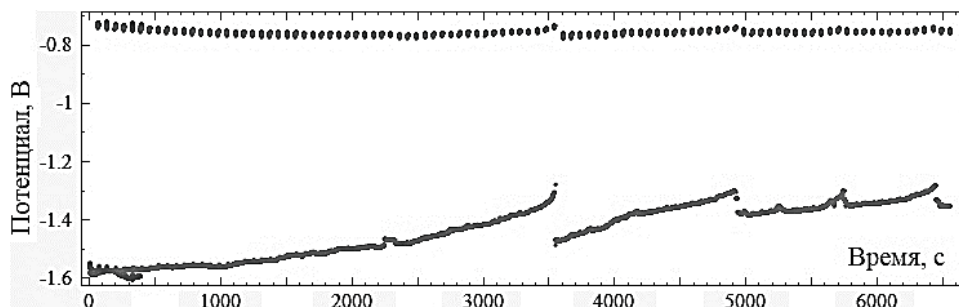


Рисунок 1 – Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве  $LiF-CaF_2$  при 800 °С и скорости развертки потенциала 0.1 В/с



**Рисунок 2 – Изменение потенциала катода  $\text{Mo/ZrO}_2$  в ходе импульсного ( $1,23 \text{ A/cm}^2$ ) гальваностатического электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-(1.5 мас.%)Li}_2\text{O}$  при  $650^\circ\text{C}$**



**Рисунок 3 – Фотографии продукта восстановления  $\text{ZrO}_2$  в ходе после электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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 et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2015. – V. 304. – P. 535.
2. 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 et al. // J. of Physics: Conf. Series. – 2020. – V. 1475. – № 012027.
3. Cho, S.-H. High-temperature corrosion characteristics of yttria-stabilized zirconia material in molten salts of LiCl-Li<sub>2</sub>O and LiCl-Li<sub>2</sub>O-Li / S.-H. Cho, D.-Y. Kim, S. Kwon, B.-H. Yoon, J.-H. Lee // J. Nucl. Sci. & Tech., 55, 97 (2018).
4. Valtseva A.I. Research of oxygen-conducting ceramic materials for lithium chloride melt in reactors for pyrochemical processing of spent nuclear fuel / A.I. Valtseva, P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, Y.P. Zaikov, J. of Phys.: Conf. Series. – 2020. – V. 1683. – № 032029.
5. 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 // Расплавы. – 2018. – № 1. – С. 61.