

РАСТВОРИМОСТЬ Li_2O В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl В.А. Ковров^{1*}, А.Р. Муллабаев^{1,2}, В.Ю. Шишкин¹, Ю.П. Зайков^{1,2}¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия²Уральский федеральный университет им. Б. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kovrov@ihite.uran.ru

Одной из возможных операций пирохимической переработки оксидного ОЯТ является процесс восстановления ("металлизации") оксидов актиноидов литием, выделяющимся при электролизе расплава LiCl [1, 2]. Расплав хлорида лития в процессе "металлизации" служит одновременно средой для доставки лития, выделяющегося на инертном катоде, к восстанавливаемым оксидам, а также - для транспортировки оксидного иона в составе Li_2O к аноду, где частица окисляется до газообразного кислорода. Для повышения стойкости конструкционных и электродных материалов, применяемых в процессе "металлизации", представляет интерес снижение температуры процесса за счёт добавки хлорида калия. Данные по растворимости Li_2O в расплаве LiCl-KCl необходимы для обоснованного выбора состава расплава под разрабатываемый процесс "металлизации".

Исследования проводили методом термоанализа в герметичной кварцевой пробирке в атмосфере сухого аргона. Для измерения температуры расплава применяли образцовую термодуру ППО (термоэлектрический преобразователь платинородий(10%Rh)-платиновый (S-тип) № 375), подключённую к цифровому вольтметру GDM-78351 с функцией записи измеряемых значений. Контейнером для исследуемого расплава служил тигель из стеклоуглерода.

Соль LiCl готовили термическим разложением $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ХЧ» в герметичной кварцевой пробирке при вакуумировании. Содержание кислородных примесей в сухом хлориде по данным химического анализа составляет:

- 0.029 мас.% LiOH ;
- 0.028 мас.% Li_2CO_3 .

Оксид лития получали путём термического разложения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в герметичной кварцевой пробирке при вакуумировании в два этапа. Навеску гидрата сначала сушили в алундовом тигле, нагревая до 450°C в течение 4-5 ч (скорость нагрева - 1.4-1.5 град/мин). Процесс разложения сухой щёлочи (LiOH) вели в никелевом стакане, помещённом в кварцевую пробирку, нагревая от 500 до 900°C со скоростью 1.3-1.5 град/мин. Пробирку в ходе процесса вакуумировали через стеклянный холодильник, охлаждаемый жидким азотом.

Процесс растворения оксида в хлоридном расплаве контролировали визуально и с помощью метода циклической хроновольтамперометрии, измеряя амплитуду тока пика разряда кислородсодержащих анионов на углеродном аноде. Навеску Li_2O считали растворившейся, если в течение 0.5 ч не происходило увеличения амплитуды тока пика. Температуры фазовых переходов исследуемого расплава 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. Значения температур ликвидус исследованных составов, полученные различными методами совпадали с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$.

Результаты исследований

LiCl-Li₂O. На кривых охлаждения в исследуемых расплавах за исключением чистого LiCl наблюдается по два перегиба – в точках ликвидус и солидус. Температура точек ликвидус снижается с добавлением оксида в количестве до 10.4 мол.% и находится в интервале температуры от 604.0 °C, соответствующей точке плавления чистого Li₂O, до 556 °C при добавлении 10.4 мол.% Li₂O (рисунок). Дальнейшее увеличение концентрации оксида приводит к относительно резкому повышению температуры плавления смеси. Значение температуры солидус остаётся примерно постоянным для всех исследованных концентраций Li₂O (рисунок) и находится в интервале от 546 до 560 °C (среднее значение составляет 556 °C).

LiCl-(10)KCl-Li₂O мол.%. Температура точек ликвидус снижается с добавлением Li₂O (до 8.5 мол.%) и находится в интервале температуры от 566°C, соответствующей точке плавления двойной системы LiCl-(10)KCl мол.% без добавки оксида, до 520 °C при добавлении 8.52 мол.% Li₂O (рисунок). Температуры солидус исследуемой системы находятся в интервале от 351 до 339°C, их среднее значение составляет 347 °C. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными для системы LiCl-KCl [3].

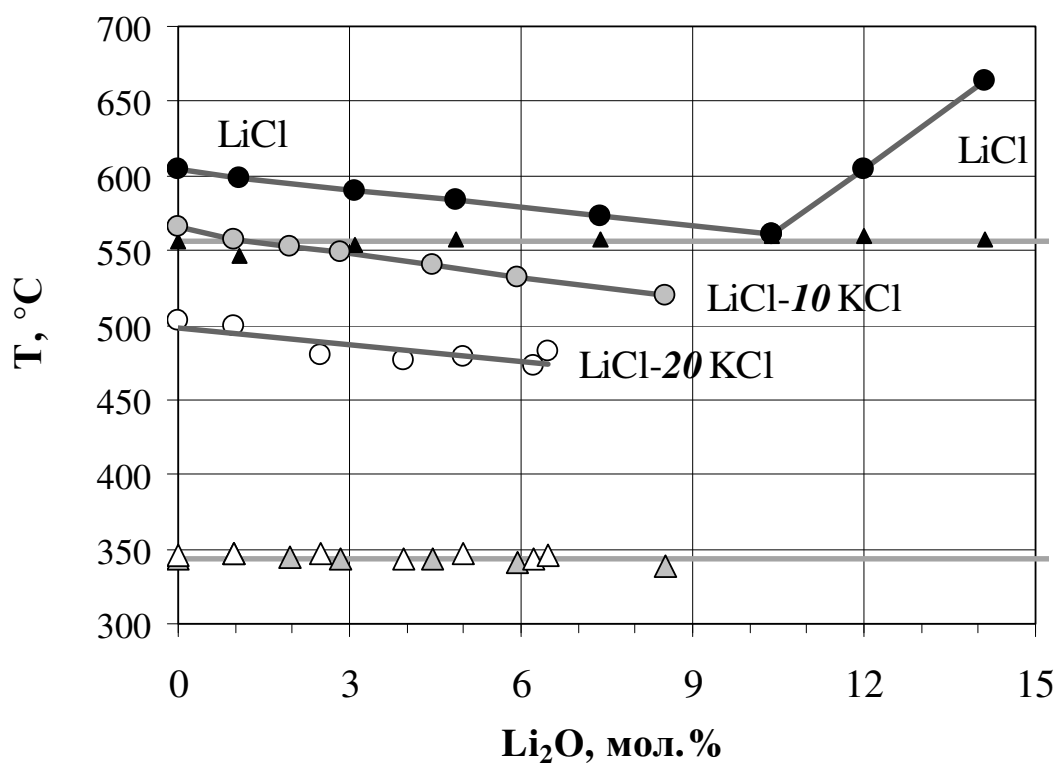


Рисунок. Фрагменты линий ликвидус и солидус для составов LiCl, LiCl-(10)KCl и LiCl-(20)KCl мол.% с добавкой Li₂O.

LiCl-(20)KCl-Li₂O мол.%. С увеличением концентрации добавки KCl в системе LiCl-Li₂O до 20 мол.% происходит снижение температуры ликвидус (рисунок) относительно составов LiCl-Li₂O без добавки хлорида калия и с добавкой KCl в количестве 10 мол.% (LiCl-(10)KCl-Li₂O). Температура точек ликвидус в системе LiCl-(20)KCl уменьшается от 502.5 °С для расплава без добавки оксида лития до 472.5 °С с добавкой 6.22 мол.% Li₂O, при этом температура точек солидуса, как и следовало ожидать, остаётся примерно постоянной и находится в интервале от 343.5 до 351.0 °С (среднее значение составляет 347°С).

Для доэвтектических (относительно содержания Li₂O) составов зависимость температуры ликвидус от содержания оксида лития может быть описана линейными уравнениями:

1. $T_{лик} = -4.113 \cdot [Li_2O] + 603.55(°C)$; для LiCl-Li₂O ($[Li_2O] = 0 - 10.4$ мол.%);

2. $T_{лик} = -5.241 \cdot [Li_2O] + 563.91(°C)$;
для LiCl-(10)KCl-Li₂O ($[Li_2O] = 0 - 8.5$ мол.%);

3. $T_{лик} = -3.834 \cdot [Li_2O] + 498.4(°C)$;
для LiCl-(20)KCl-Li₂O ($[Li_2O] = 0 - 6.2$ мол.%).

Заключение

1. Методами термического анализа (ТА, ДСК) с привлечением метода хроновольтамперометрии (ХВАМ) для контроля процесса растворения оксида исследованы фазовые равновесия в системах LiCl, LiCl-(10)KCl и LiCl-(20)KCl мол.% с добавкой Li₂O. Показано, что добавки хлорида калия существенно снижают растворимость Li₂O.

2. Получены зависимости концентрации Li₂O от температуры, отвечающие фазовому равновесию «жидкость – твёрдая фаза LiCl» (линии ликвидус), которые могут быть описаны линейными уравнениями.

Список литературы

1. *Yoshiharu Sakamura, Masaki Kurata, and Tadashi Inoue // Journal of The Electrochemical Society. 2006. V. 153(3). P. D31-D39.*
2. *Eun-Young Choia, Sang Mun Jeong // Progress in Natural Science: Materials International. 2015. V. 25. P. 572–582.*
3. http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=KCl-LiCl.jpg&dir=FTsalt.