



РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОВРЕМЕННОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ



С.В. Волков, Ю.П. Зайков*, А.А. Омельчук, В.А. Хохлов*

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского,
НАН Украины, г. Киев, Украина*

**Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург, РФ*

В настоящем буклете представлены разработки ведущих научных центров Украины и России, направленные на решение актуальных научно-технических проблем с использованием ионных расплавов в качестве реакционных сред. Они могут быть переданы для реализации на Вашем предприятии на договорной основе.

Наш адрес:

Институт общей и неорганической химии им.

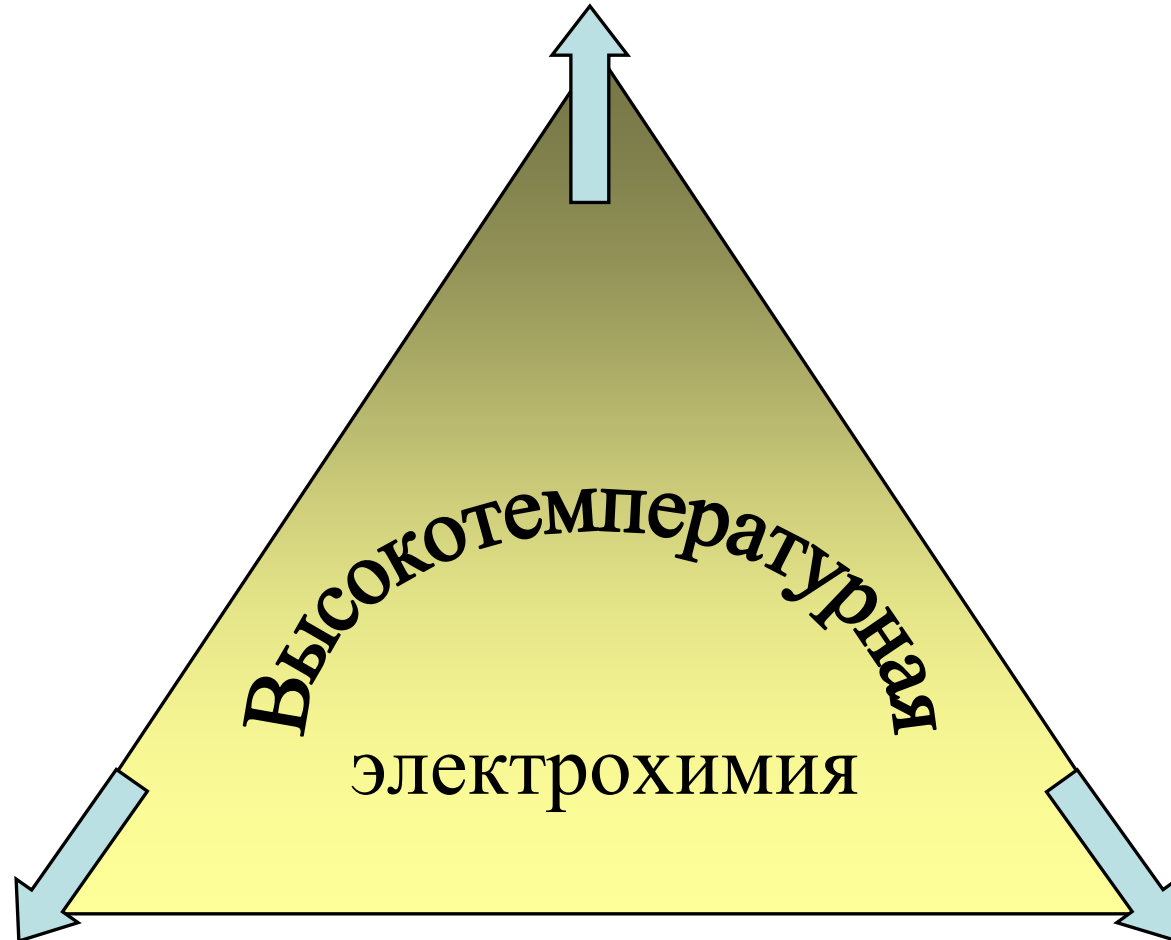
В.И. Вернадского НАН Украины

Проспект Палладина 32/34, Киев, 03680 Украина

Тел. +38044 4243461, факс +38044 4243070

E-mail: office@ionc.kiev.ua

ПИРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ



ЭНЕРГЕТИКА

ЭКОЛОГИЯ

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

```
graph TD; A[НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ] --> B[Получение металлов и сплавов электрохимическим восстановлением их соединений из расплавов]; A --> C[Электрохимическое рафинирование]; A --> D[Синтез функциональных покрытий и модифицирование поверхности]; A --> E[Электрохимический синтез веществ];
```

Получение металлов и сплавов
электрохимическим восстановлением
их соединений из расплавов

Электрохимическое рафинирование

Синтез функциональных покрытий
и модифицирование поверхности

Электрохимический синтез
веществ

ПИРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

**Получение металлов и сплавов
электрохимическим восстановлением
их соединений из расплавов**

**Синтез функциональных покрытий
и модифицирование поверхности**

Электрохимическое рафинирование

**Синтез функциональных
материалов и соединений**

Пирoeлектрометаллургия

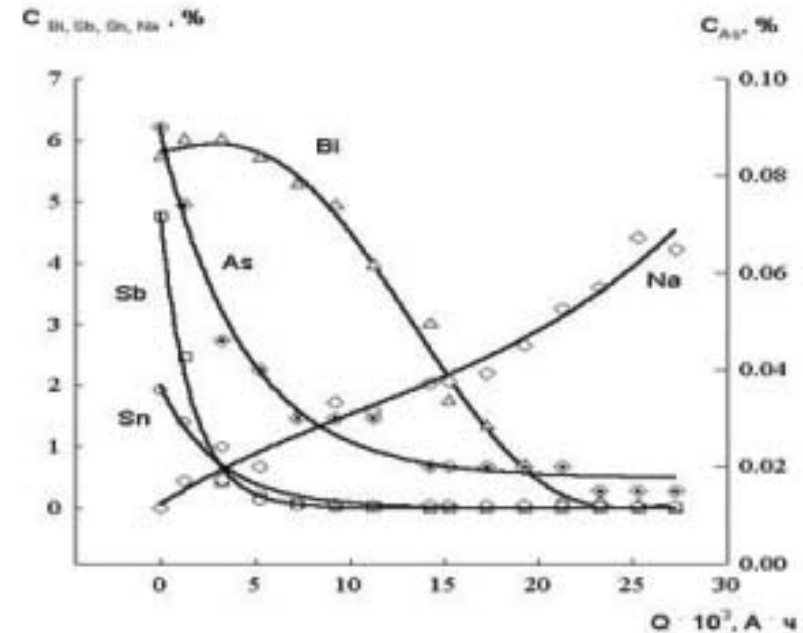
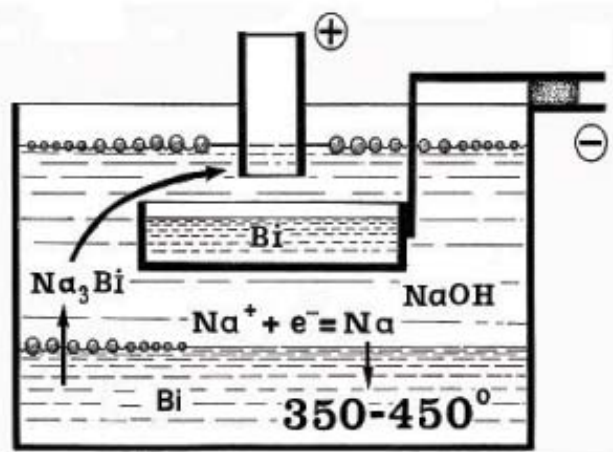
Электрохимические процессы в ионных расплавах обеспечивают:

- ❖ высокие скорости электрохимических реакций и массообмена;
- ❖ использование высоких (до $1 \cdot 10^4$ А/м²) плотностей тока;
- ❖ высокую селективность извлечения металлов и их глубокую очистку от нежелательных примесей;
- ❖ возможность осуществлять перенос металлов как с анода на катод, так и в обратном направлении;
- ❖ малые удельные затраты электроэнергии за счет высокой электропроводности электролитов;
- ❖ высокую рассеивающую способность электролита, обеспечивающую равномерность защитных покрытий на изделиях сложной конфигурации.
- ❖ возможность проводить «тонкослойный» электролиз с малыми межэлектродными расстояниями (до 0,5-1,0 мм).



Рис. 1. Участок на Челябинском электролитном цинковом заводе для получения высокочистого индия методом тонкослойного электролиза в расплавленных электролитах (ИОНХ НАН Украины). Производительность одного электролизера – 5 кг/сутки (в три раза выше, чем с водным раствором электролита).

Катодное разделение полиметаллических сплавов



Содержание примесей в катодном металле в зависимости от количества пропущенного электричества

Продукты электролиза		Состав, мас. %						
Название	Масса, кг	Pb	Sn	Bi	Sb	As	Na	Другие примеси
Исходный сплав (И)	41.4	87.47	1.93	5.73	4.76	0.07	-	0.04
Катодный сплав (К)	32.3	97.2	0.03	<0.01	0.02	0.01	2.42	0.31
Анодный сплав (А)	3.0	90.6	0.06	8.10	0.73	0.07	0.40	0.04



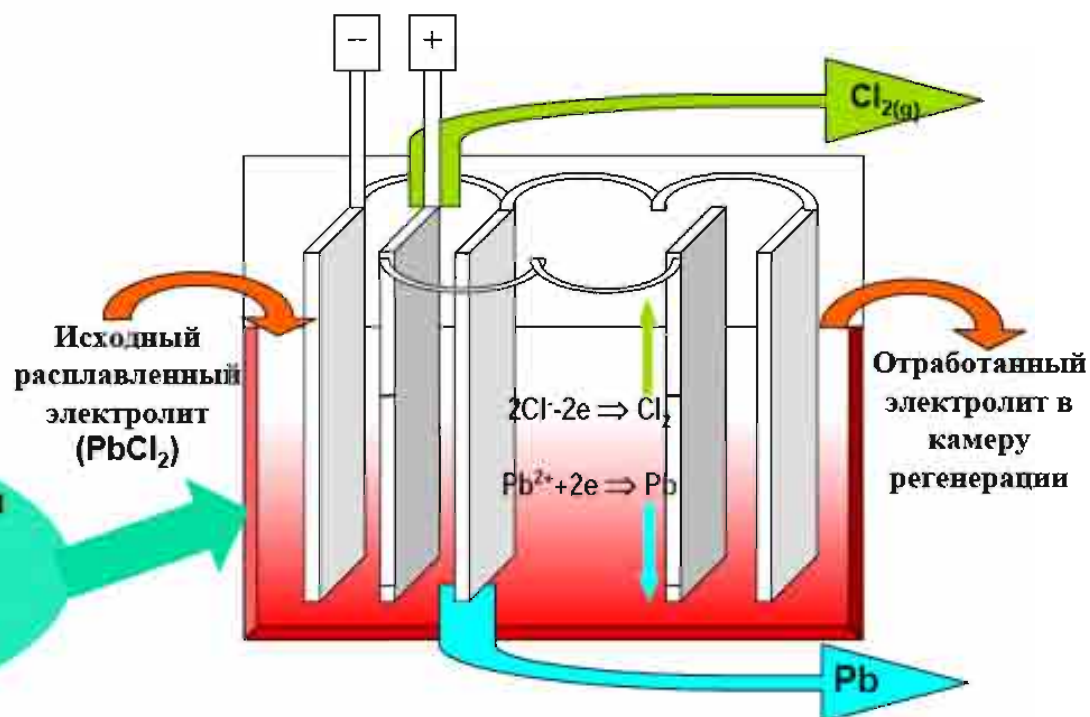
Каскадный электролизер для получения высокочистого свинца — теплоносителя ядерных реакторов нового поколения



Лабораторная ячейка

схема промышленной установки для получения высокочистого свинца электролизом солевого расплава

Были предложены и испытаны в лабораторных условиях способы получения высокочистого свинца с содержанием контролируемых примесей менее $1 \cdot 10^{-4}$ мас.% как теплоносителя опытного атомного реактора нового поколения БРЕСТ-ОД-300





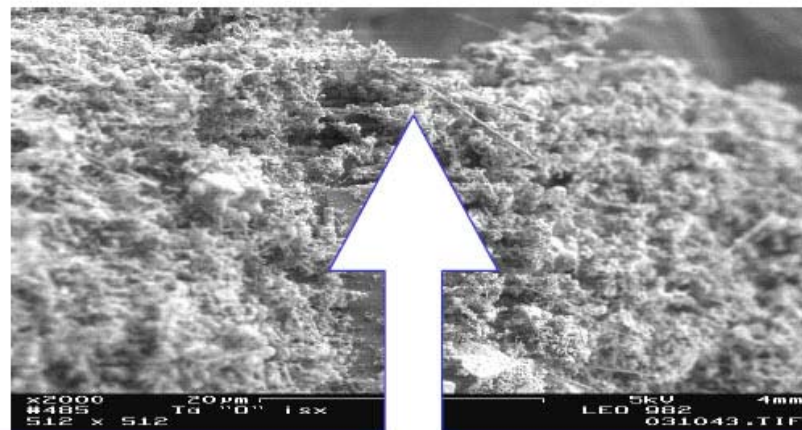
Получение микроразмерных порошков, волокон и кристаллов



❖ Электрохимическая технология получения высокодисперсных танталовых и ниобиевых порошков с регулируемым гранулометрическим составом



Пилотная установка для получения танталовых порошков



Удельная поверхность порошков меняется от 1 до 60 м²/г в зависимости от параметров процесса.

Рабочие характеристики конденсаторов, изготовленных с использованием танталовых порошков:

- ✚ Удельная емкость - 50000÷65000 µС/г;
- ✚ Ток утечки - 1÷10 nА/µС;
- ✚ Напряжение пробоя - 100÷180 В.



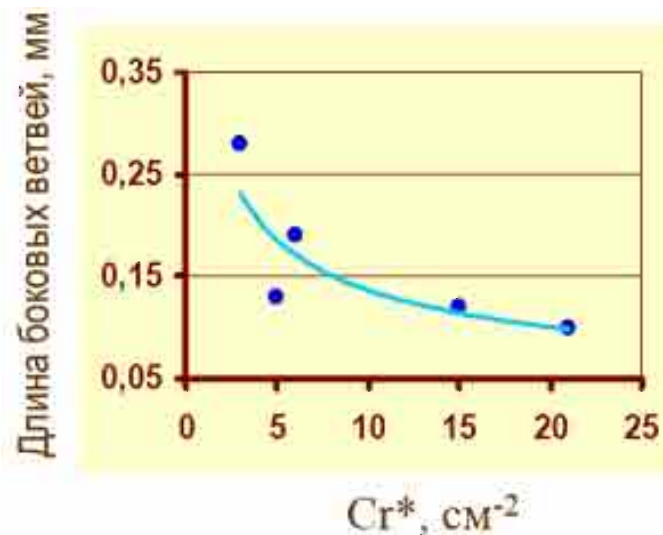
Технология производства волокон и ваты из никеля, кобальта, серебра и других металлов реализована благодаря возможности тонко контролировать параметры процесса рафинирования металлов в расплавленных солях.



Удельная поверхность полученных образцов находится в пределах от 1000 до 1800 см²/г.

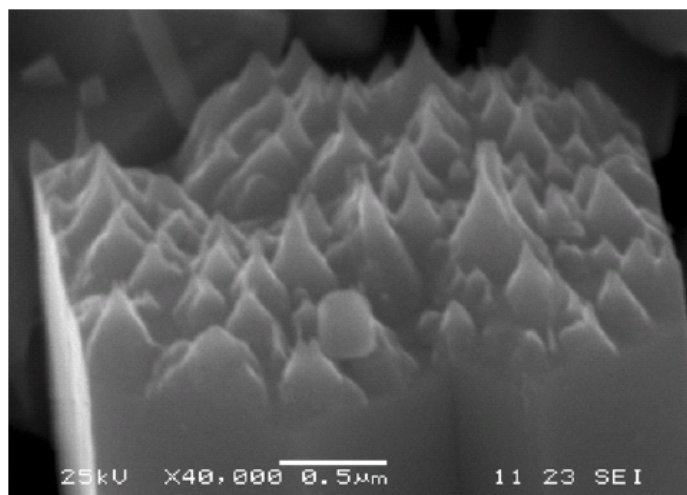
Показано, что при использовании серебряной ваты скорость каталитического окисления углеводородов значительно возросла.

Использование волокнистого серебра в качестве электродов кислородных сенсоров позволило снизить его рабочую температуру от 650 до 350 °С.



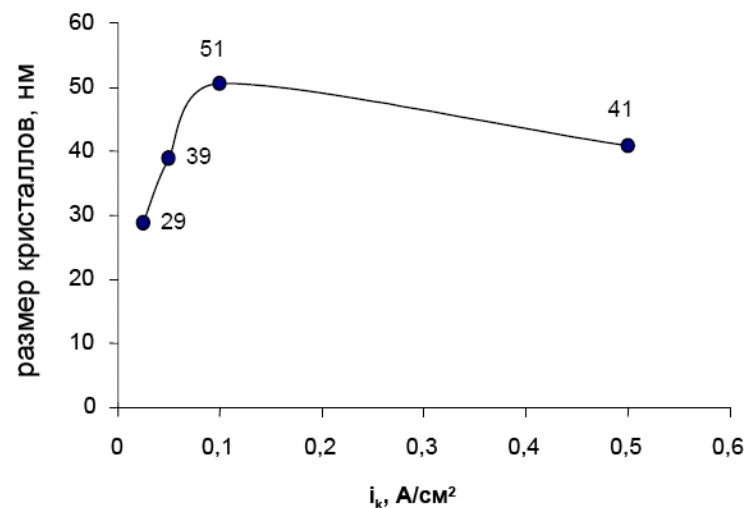
$$Cr^* = (C_m \cdot v \cdot F) / I$$

Получены нанокристаллические порошки оксидной вольфрамовой бронзы гексагональной структуры, обладающие высокими каталитическими свойствами (в 5 и 10 раз выше, чем у порошков бронз кубической Na_xWO_3 и тетрагональной K_xWO_3 структур).



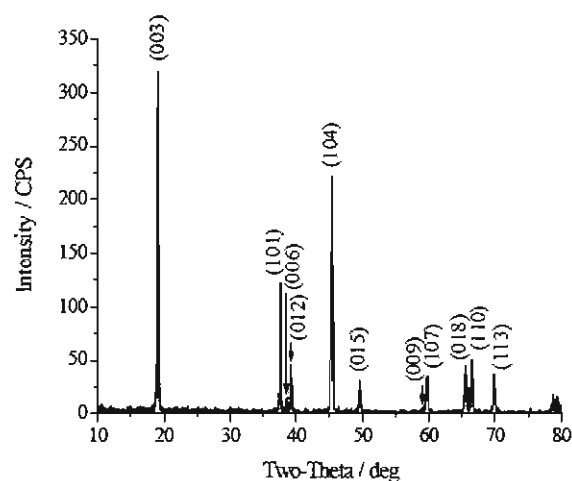
Ориентированные иглы микрокристалла $\text{K}_x\text{Li}_y\text{WO}_3$. Импульсный потенциостатический режим электролиза. Состав расплава $0.30\text{K}_2\text{WO}_4-0.25\text{Li}_2\text{WO}_4-0.45\text{WO}_3$; $T=750^\circ\text{C}$; $\eta = 300\text{ мВ}$; $\tau = 0.1\text{ сек}$

Найдены оптимальные условия получения столбчатых наноразмерных кристаллов чистого (99.99 мас.%) кремния—перспективного катодного материала химических источников тока.

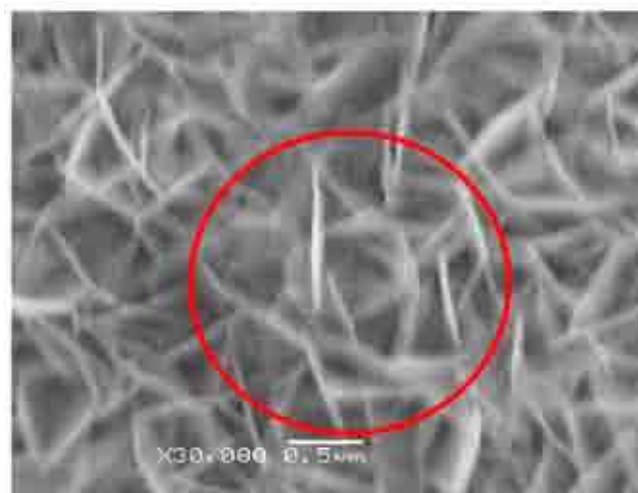


Зависимость размера кристаллитов Si от катодной плотности тока в расплаве $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ при электролитическом рафинировании металлургического кремния.

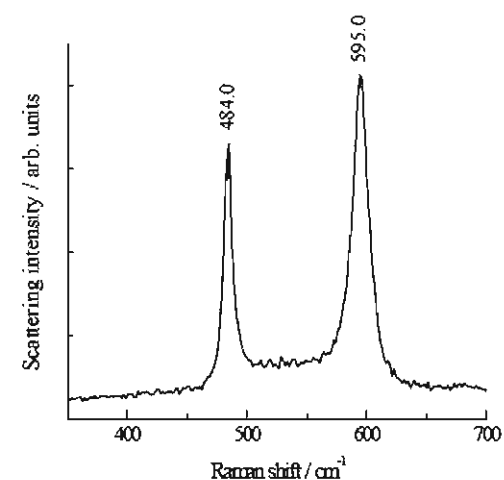
Предложены и испытаны нетрадиционные способы синтеза наноразмерных частиц сложных оксидов в солевых расплавах и их **электрофоретического осаждения** на металлических поверхностях в виде тонких пленок (около 200 нм). Для определения химического состава, размера и морфологии наночастиц, возможных фазовых превращений полученных продуктов были использованы методы рентгеновской дифракции (XRD) и фотоэлектронной спектроскопии (XPS), сканирующей электронной микроскопии (SEM), просвечивающей и отражательной ИК и КРС спектроскопии, эллипсометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC).



Дифрактограмма порошка LiCoO_2 , синтезированного в расплаве LiCl-CoCl_2 при 700°C .



Морфологические особенности пленки LiCoO_2 толщиной 235 нм, осажденной на никелевой фольге методом электрофореза (SEM – фотография)



Спектр КРС пленки LiCoO_2 , осажденной на поверхности меди (Cu)



Высокотемпературная гальванопластика для производства изделий из тугоплавких металлов (молибдена, вольфрама, рения, тантала, иридия)



Этим методом в солевых расплавах получены опытные образцы различных изделий сложной конфигурации, в том числе многослойных. Рениевые камеры сгорания ракетных двигателей малой тяги (ЖРДМТ), рениевые мишени и ионные излучатели для получения короткоживущих изотопов в ядерной установке, молибденовые поддоны для отжига таблеток оксида урана прошли успешные испытания в производственных условиях.



Рениевые камеры сгорания ракетных двигателей малой тяги (РДМТ)

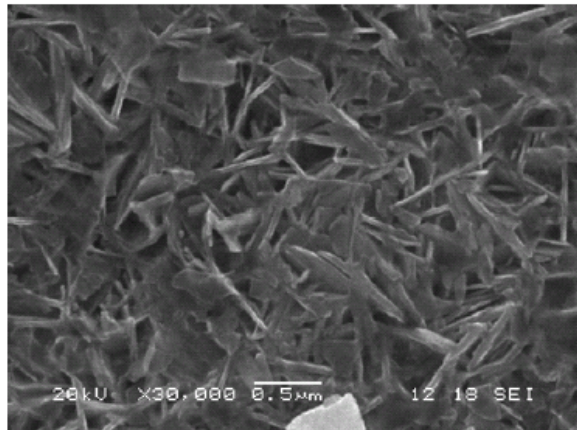


Изделия из тугоплавких металлов

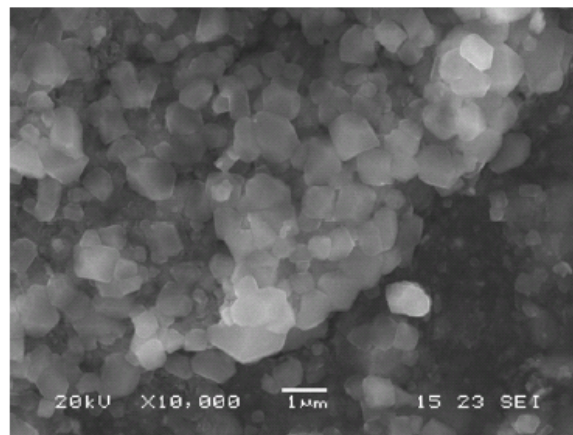


Ионизаторы и контейнеры-мишени

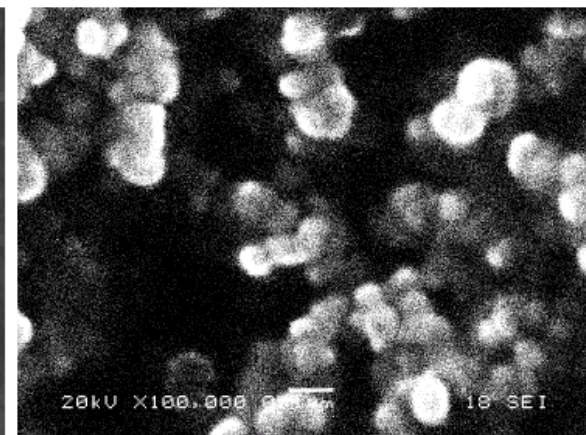
При анодном оксидировании алюминия, циркония, титана, в том числе подвергнутых предварительной плазменной обработке, в хлоридно-нитратных расплавах получены защитные покрытия и наноразмерные порошки их оксидов



а



б



в

SEM-изображение наноразмерных порошков TiO₂, полученных анодным оксидированием титана в расплаве (CsCl-NaCl) +10 мас.% NaNO₃ в потенциостатическом режиме (поляризация =1,0 В, Т = 810 °С): а –титан без плазменной обработки; б –Ti, обработанный водородной плазмой; в –Ti, обработанный гелиевой плазмой.

ЭНЕРГЕТИКА

```
graph TD; A[ЭНЕРГЕТИКА] --- B[Электролитическое получение водорода из гидратированных расплавов]; A --- C[Химические источники тока]; A --- D[Прямое превращение энергии угля в электрическую]; A --- E[Ядерные реакторы нового поколения (G IV)]; A --- F[Аккумуляция и превращение энергии солнца в электрическую];
```

Электролитическое получение водорода из гидратированных расплавов

Химические источники тока

Прямое превращение энергии угля в электрическую

Ядерные реакторы нового поколения (G IV)

Аккумуляция и превращение энергии солнца в электрическую

Мировой рынок стационарных энергетических установок на базе топливных элементов (прогноз)

Мощность установки, МВт	Год (суммарная мощность, MW)				Территория (%)				Вид топливного элемента (%)	
	2005	2010	2015	2020	Сев. Америка	Зап. Европа	Азия/Тихий океан	Др. районы	Низкотемпературные (ФКТЭ, ПЭТЭ)	Высокотемпературные (ТОТЭ, РКТЭ)
>30 MW	50	175	525	1300	35	24	30	11	10	90
1-30 MW	1100	3450	6700	10200	48	31	15	7	16	84
10 kW-1MW	275	525	950	1550	37	25	31	8	46	54
<10 kW	50	175	450	800	33	26	38	3	69	31
Σ (MW)	1450	4350	8650	13800	45	29	19	7	22	78



ТВЕРДОКСИДНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ ГАЗО- И НЕФТЕПРОВОДОВ



Модуль ТЭ

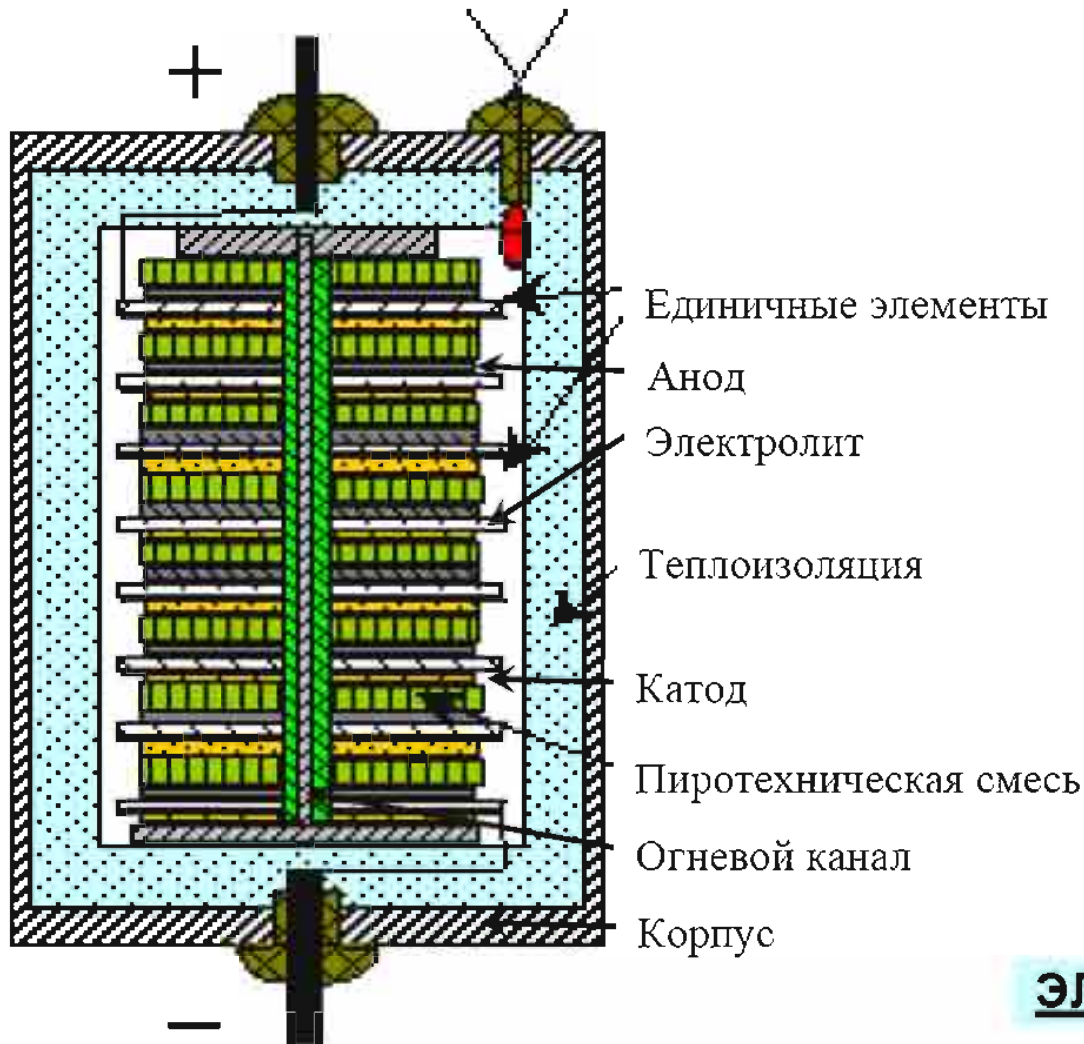
Модуль и корпус ТЭ

- Модуль состоит из 16 трубчатых элементов с циркониевым электролитом.
- После стартового разогрева от сети 220 В, ТЭ работал в автотермическом режиме (поддержание температуры за счет собственного тепла).
- Топливо – природный газ, окислитель – воздух.
- Характеристики ТЭ за время испытаний не изменились.
- Возможная область применения – станции катодной защиты газо- и нефтепроводов.

Успешно эксплуатировался в течение нескольких месяцев на опытном полигоне Уралтрансгаза



Резервный химический источник тока (РХИТ)



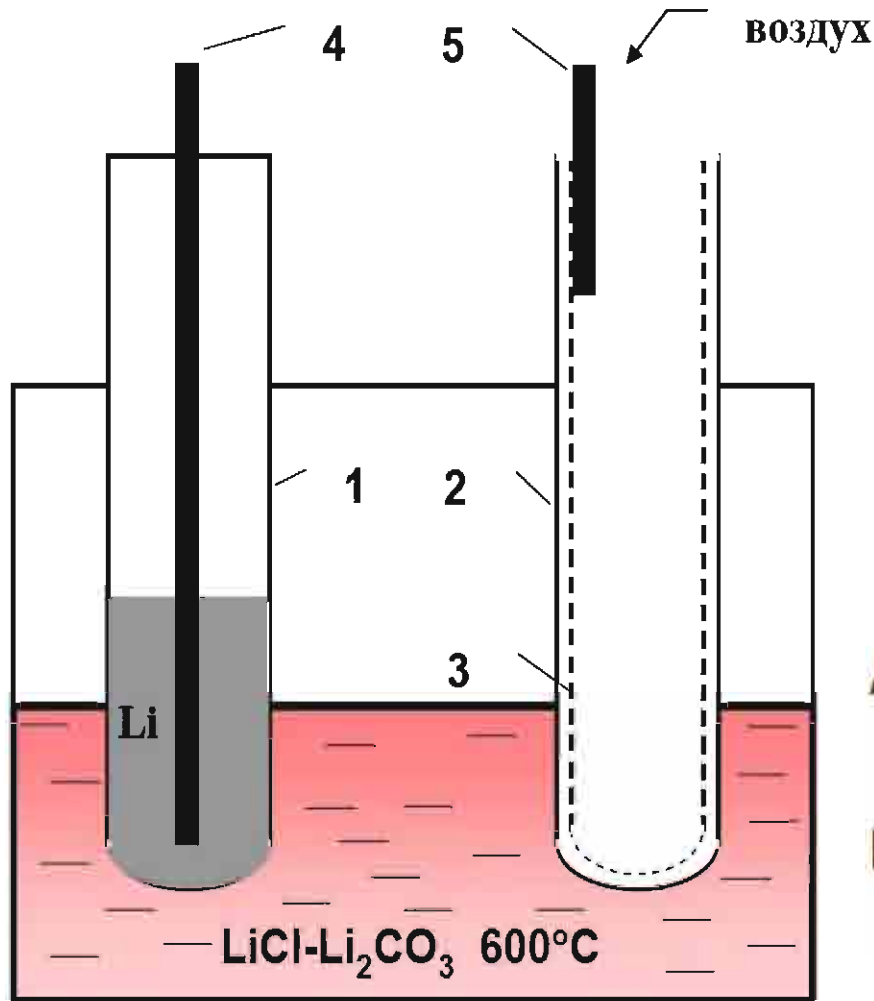
Параметр	Тип батарей		
	ТБ-150/28	ТБ-400/28	ТБ-1000/12
Напряжение, В	28	28	12
Разрядный ток, А	5	15	100-150
Время работы, мин	20	10	3-4
Время активации, с	4	10	15
Масса, кг	0,65	0,56	1,2
Габаритные размеры, мм	Ø70, 100	Ø70, 120	Ø105, 80

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СХЕМА

(-)	Токоотвод	Сплавы лития	Расплавленный + твердый электролит	Галогениды переходных металлов	Токоотвод	(+)
-----	-----------	--------------	------------------------------------	--------------------------------	-----------	-----

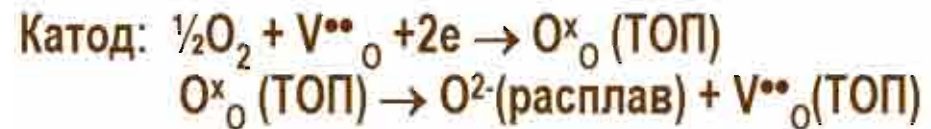
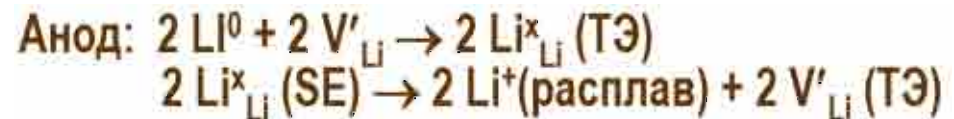


Литий-воздушный аккумулятор



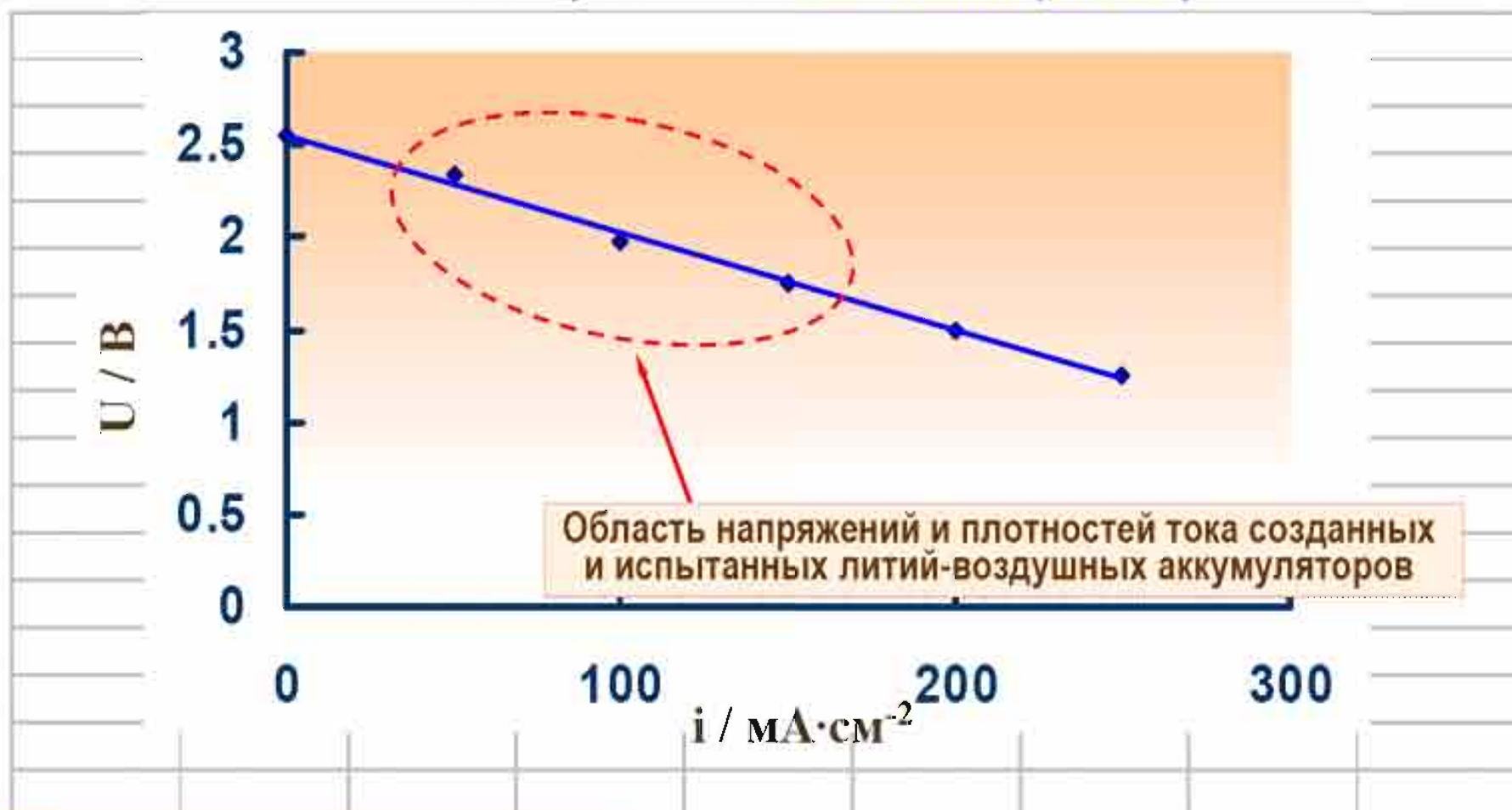
1. Литийпроводящий твердый электролит (ТЭ)
2. Твердооксидный полупроводник (ТОП)
3. Металлическая сетка
- 4,5 Токоподводы

Процесс разряда:





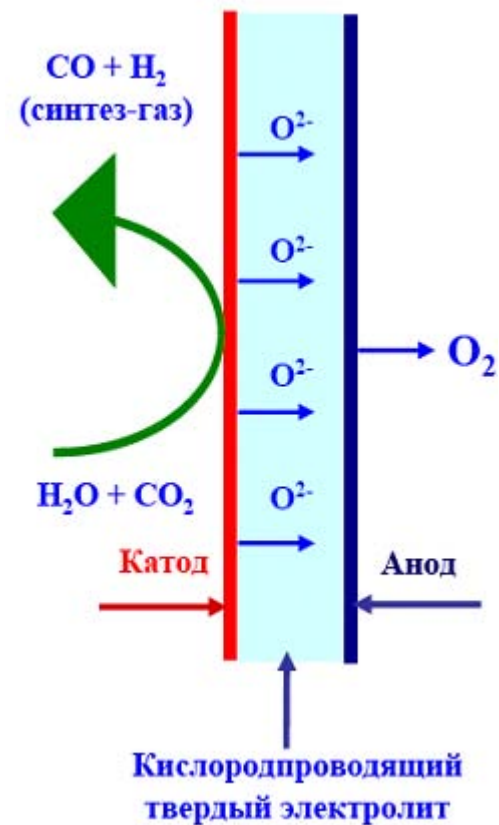
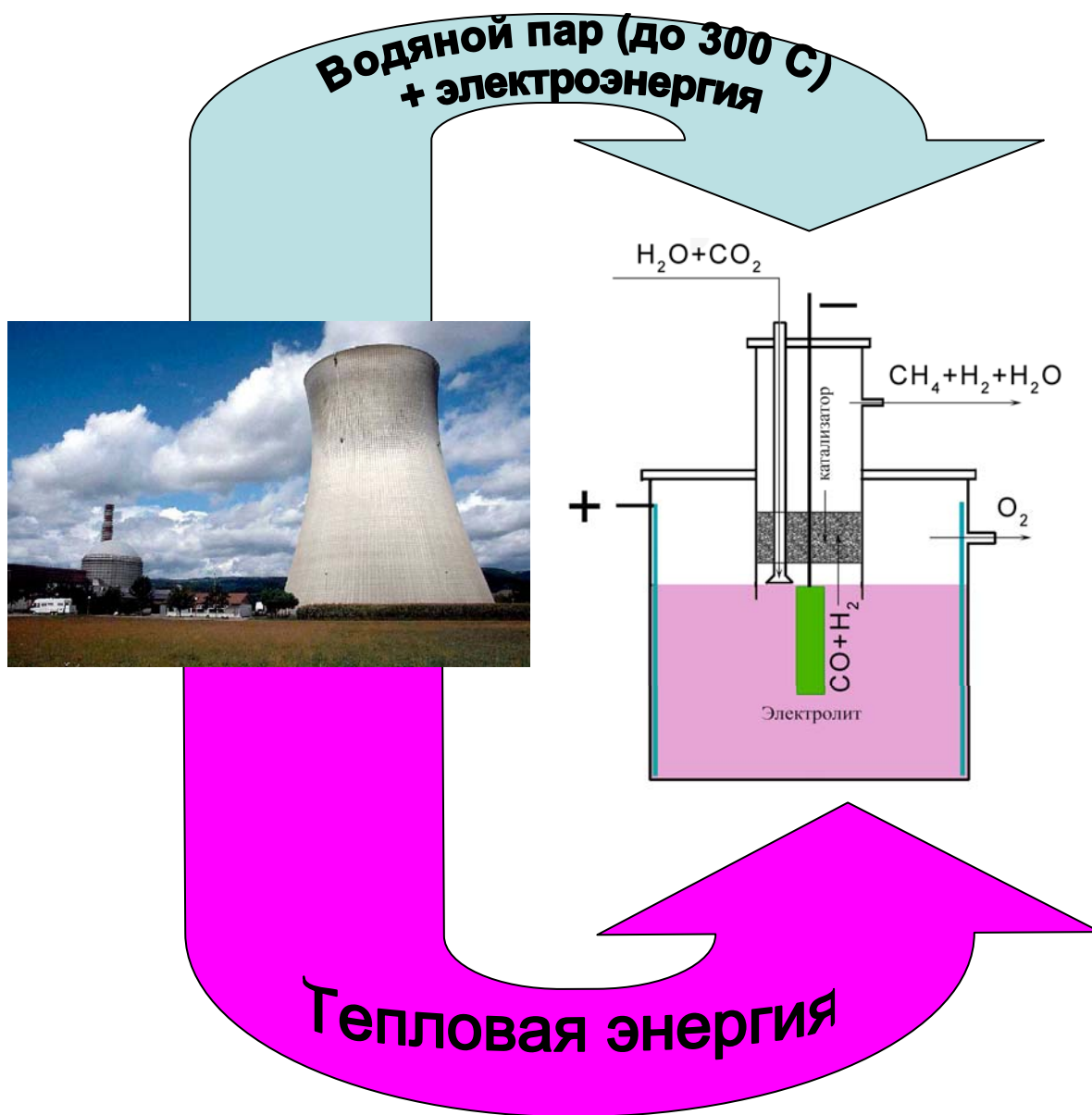
Вольтамперограмма литий-воздушной электрохимической ячейки (620⁰С)



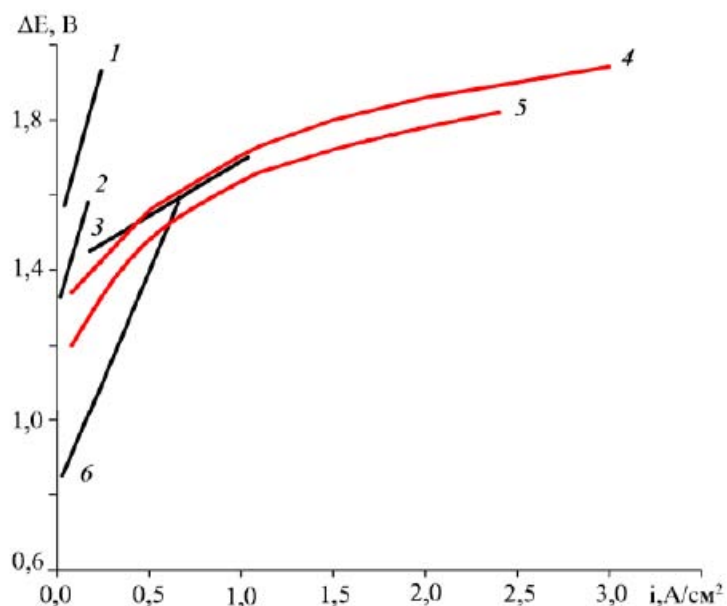
Ожидаемые характеристики литий-воздушных аккумуляторов, вытекающие из результатов лабораторных исследований:

Удельная энергия, Вт·ч/кг - 300
Удельная мощность, Вт/кг - 100
Пиковая мощность, Вт/кг - 250

ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА



Сопоставительная характеристика электролитического разложения воды в электролизерах с разными электролитами



Параметр электролиза	Водные растворы МОН	Расплавы МОН·хН ₂ О
Плотность тока, А/см ²	До 0.3	До 3.5
Производительность, м ³ Н ₂ /кВтч	0.18-0.23	2.9 -3.3
Удельный расход электроэнергии, кВтчас/м ³ Н ₂	4.3-5.6	3.0 -3.5
Рабочий интервал температур, °С	До 100	250 -350

Водные растворы: 1 - водный раствор КОН при 100°C и высоком давлении (до 3 МПа); 2 – совершенствованный процесс на электродах из никеля Рэнея.

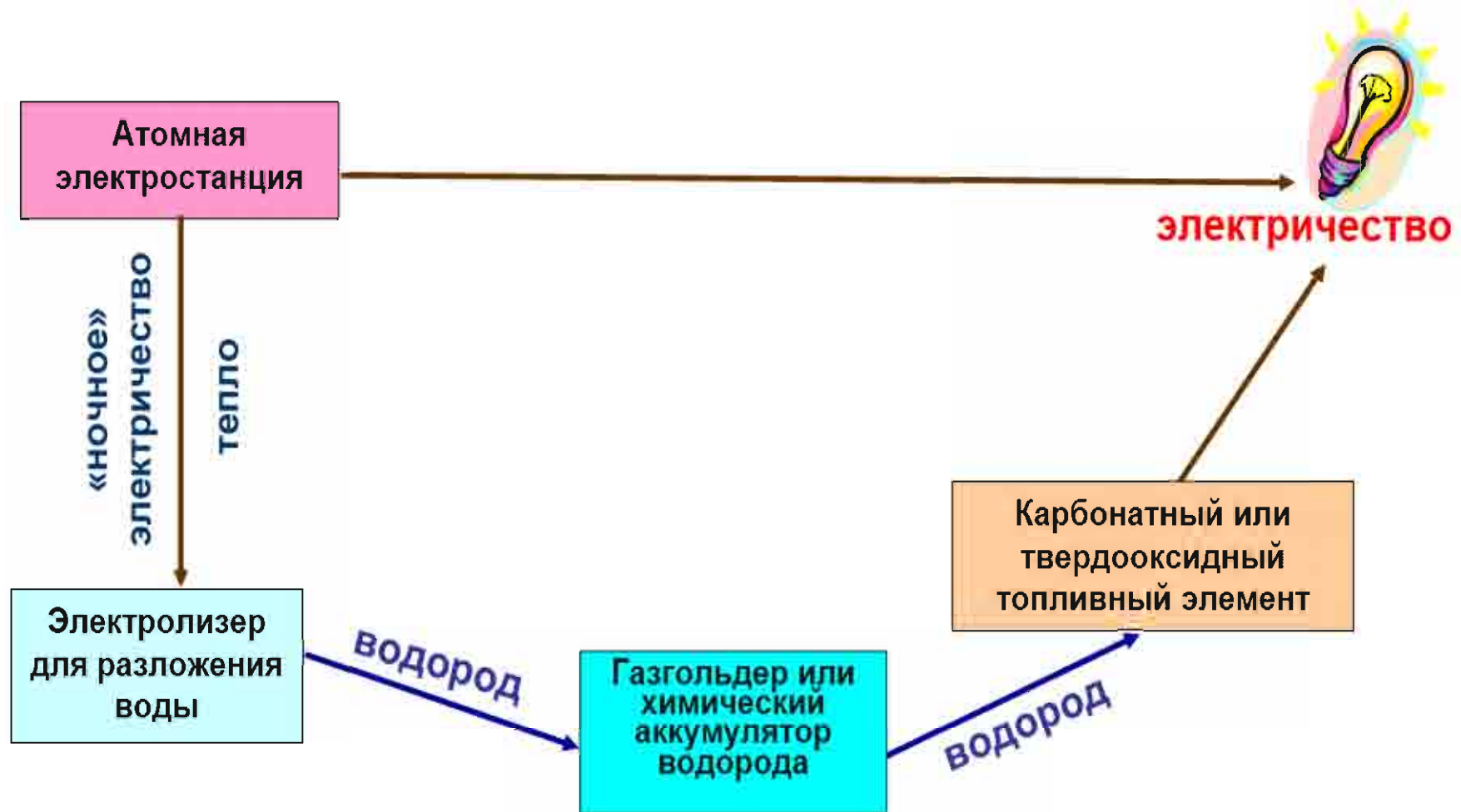
Твердые электролиты: 3 - полимерный (Nafion, до 150 °С); 6 – кислородпроводящий на основе ZrO₂ (900-1000 °С).

Гидратированный расплав NaOH: 4 – при 250 °; 5 – 320 °С.

- А. с. 811867 СССР “Электролит для получения водорода” // С.В.Волков, В.А.Легасов, А.В.Городыцкий, В.Д.Русанов, О.Г.Зарубицкий и др.
- А. с. 811868 СССР “Электролизер для получения водорода” // А.В.Городыцкий, В.А.Легасов, С.В.Волков, В.Д.Русанов, О.Г.Зарубицкий и др.
- А. с. 807671 СССР “Способ получения водорода” // О.Г.Зарубицкий, Н.Ф.Захарченко, Г.П.Сунегин, В.Г.Будник.



Принципиальная схема комбинированной электростанции

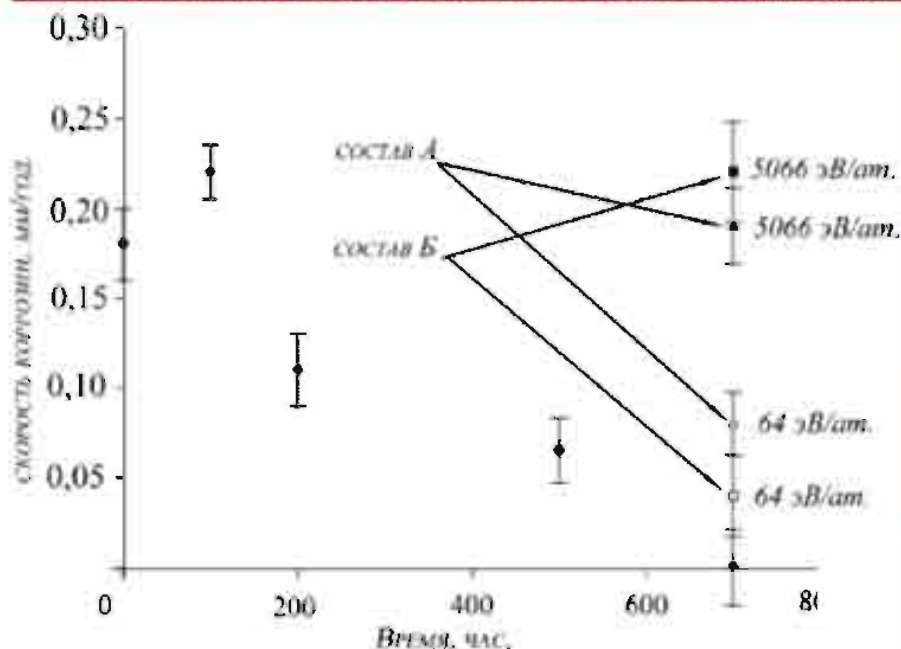




Новое поколение ядерных энергетических установок «естественной безопасности» с замкнутым топливным циклом, использующих расплавленные солевые композиции в качестве реакторных топлив, бланкетов, теплоносителей и регенеративных электролитов (международные проекты МАРС, АЛИСА и др).



Электрохимическая диагностика конструкционных материалов жидкосолевых ядерных реакторов



Зависимость скорости коррозии Хастеллоя-Н в эвтектическом расплаве NaF-ZrF_4 от продолжительности изотермической выдержки при 650°C и мощности электронного облучения

Добавка циркония во фторидный расплав снижает скорость коррозии хастеллоя, что позволяет рекомендовать Zr в качестве протектора для катодной защиты сплава.



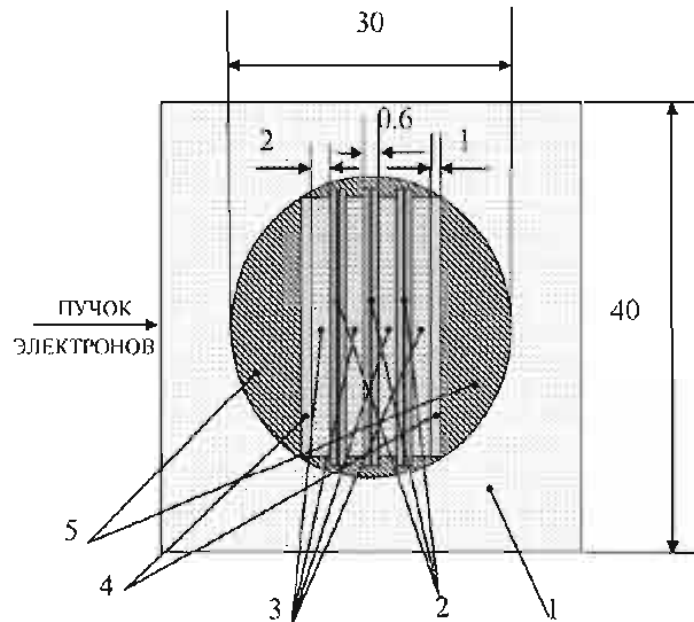
Бездиафрагменное устройство с бериллиевым электродом сравнения для изучения окислительно-восстановительных потенциалов в расплавленных фторидных топливных смесях и теплоносителях ядерных энергетических установок нового поколения. Проведены 1200 – часовые испытания в теплопередающем контуре расплавленной смесью $0.15\text{LiF}-0.58\text{NaF}-0.27\text{BeF}_2$ (ИВТЭ, ВНИИТФ).



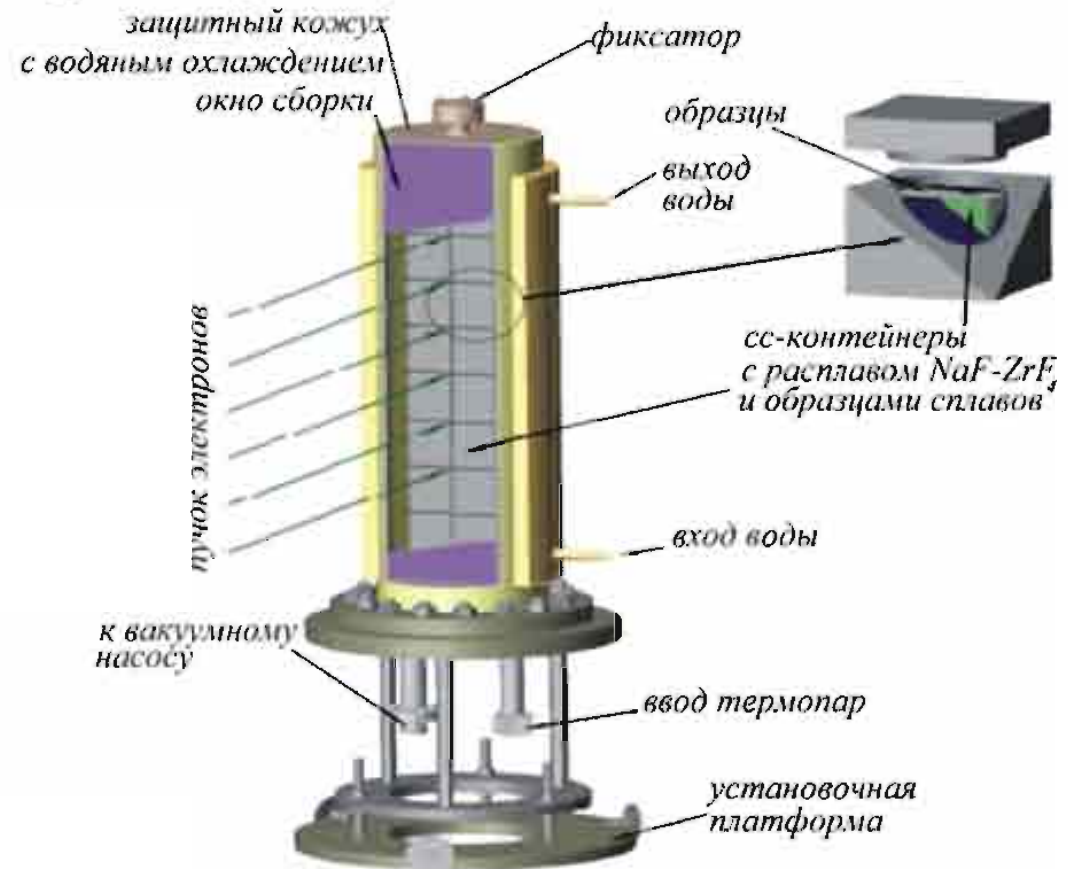
Стенд для испытания конструкционных материалов в расплавленных фторидных топливных композициях на линейном ускорителе электронов ЛУЭ-10 (создан в Украине)



Время непрерывного облучения 700 часов при $t = 650^\circ\text{C}$. Энергия электронного пучка 10 МэВ, мощность 5 кВт, плотность тока $0,5 \text{ мА/см}^2$.



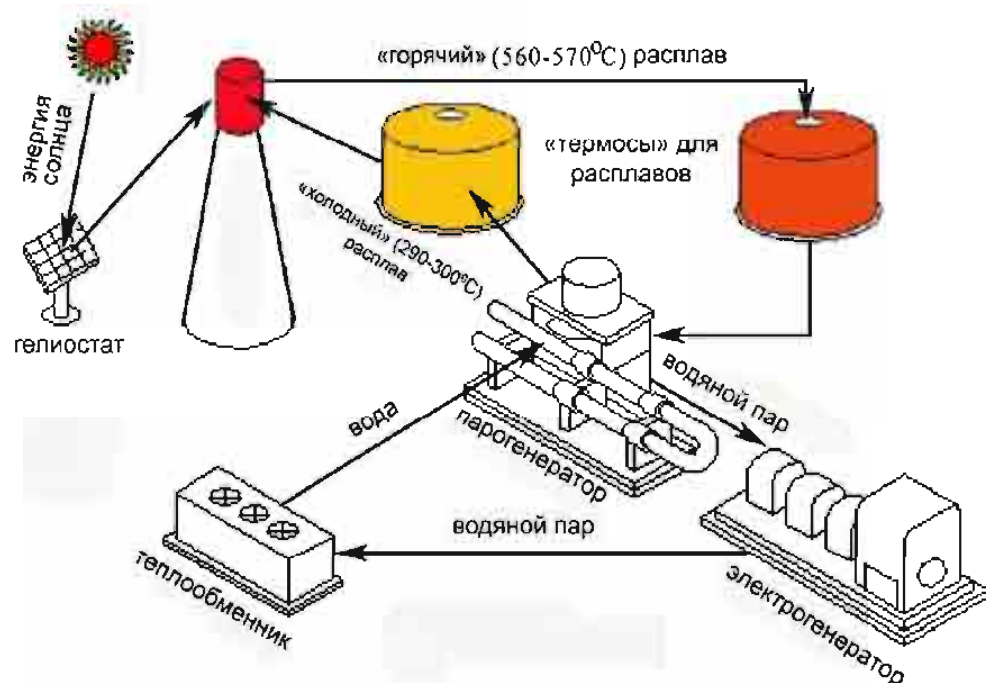
1 - контейнер из СС-композитного материала; 2 - исследуемые образцы сплавов; 3 - фторидный расплав; 4 - графитовые пластины; 5 - вспомогательные вставки из СС-композита.



Энергия электронного пучка на входе в первый образец составляла 5066 эВ/атом, на выходе из последнего - 64 эВ/атом.



Аккумуляирование и превращение энергии солнца в электричество



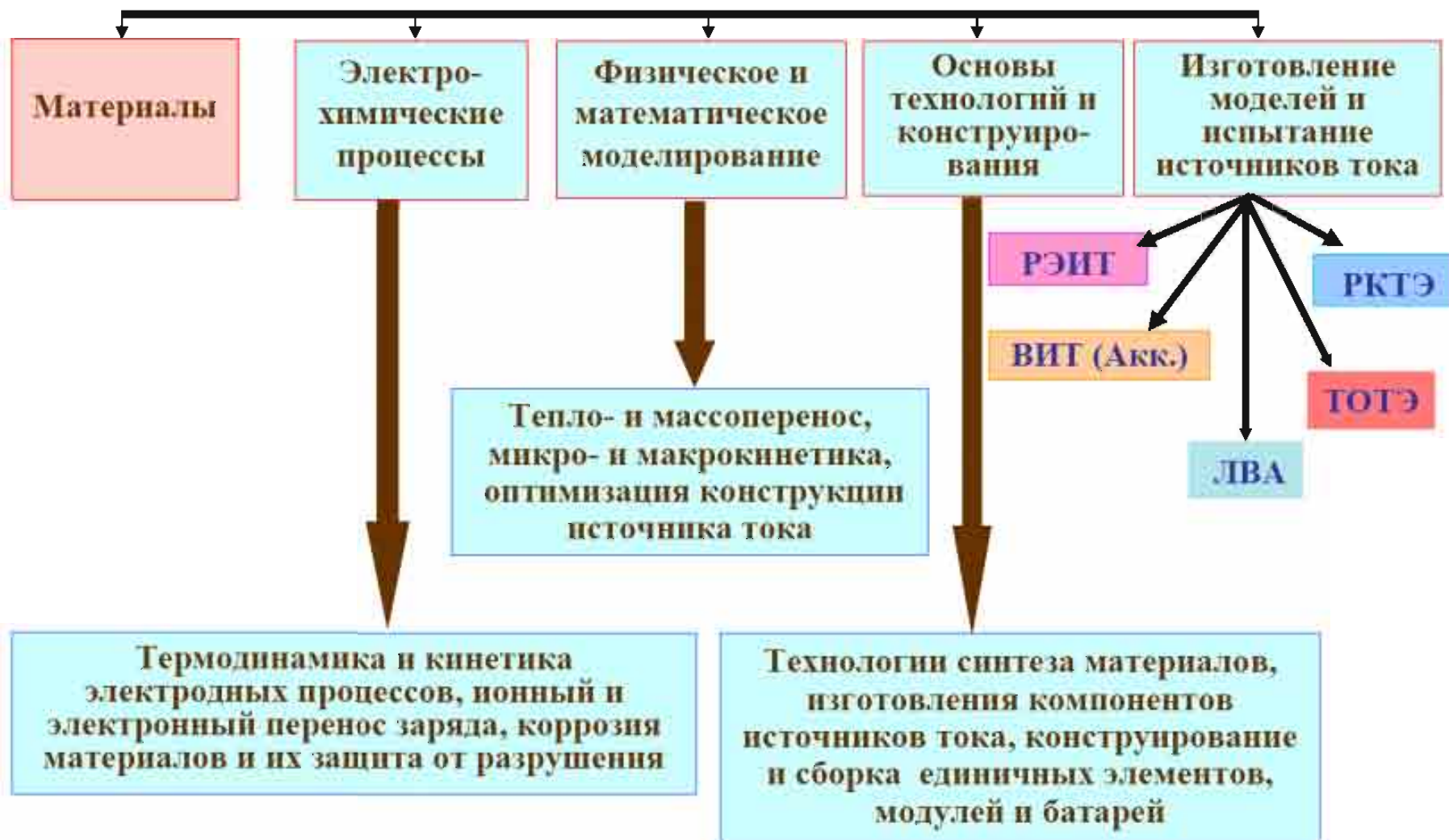
Термоэлектрический гелиостат

Солевые теплоаккумуляторы

Состав эвтектик мол. %	$t_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, КДж/г	$C_{(ж, р)}$, Дж/г·K	$C_{(тв, р)}$, Дж/г·K
30 LiNO ₃ 17 NaNO ₃ 53 KNO ₃	118	0,098	1,151	0,896
43,5 Li ₂ CO ₃ 31,5 Na ₂ CO ₃ 25 K ₂ CO ₃	394	0,274	1,838	1,359
46,5 LiF 11,5 NaF 42 KF	452	0,414	1,848	1,340
43 LiCl 33 NaCl 24 KCl	360	0,159	1,724	0,988
8,5 K ₂ SO ₄ 78 Li ₂ SO ₄ 13,5 Na ₂ SO ₄	529	0,096	2,155	1,303



Направление исследований в области автономной электрохимической энергетики





Материалы для высокотемпературных электрохимических источников тока

Электролиты

Солевые
расплавы

Твердые
электролиты
с кислородной
и протонной
проводимостью

Ионно-
электронные
расплавы

Электродные материалы

Металлы
и сплавы

Полу-
проводники

Вспомогательные компоненты

Контейнеры,
защитные
чехлы,
теплоизоляторы

Диафрагмы,
униполярные
ионные
мембраны

Герметики,
сепараторы,
пиротехничес-
кие смеси и др.

ЭКОЛОГИЯ («ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ»)

Новые способы переработки
природных ресурсов

Утилизация техногенного сырья
“круговорот элементов в природе”

Атомная энергетика («дожигание»
долгоживущих радионуклидов
и оружейного плутония)

Прямое окисление бытовых отходов

Утилизация парниковых газов



Новые решения в технологии электролитического производства алюминия



На основании результатов комплексного исследования физико-химических свойств криолит-глиноземных расплавов, электрополяризационных и поверхностных явлений на границе раздела этих расплавов с углеродными и неуглеродными материалами предложен новый состав электролита для получения алюминия, прошедший успешные испытания в промышленных условиях на ОАО КрАЗ (Красноярский алюминиевый завод).



Испытание малорасходуемого металлического анода в криолит-глиноземном расплаве на укрупненном опытном электролизере ИВТЭ

Вместо вредных для природы и человека CO, CO₂ и оксифторуглеродов на новом аноде выделяется чистый кислород.

Технология комплексной переработки отработанных ТВЭЛов ядерных реакторов



Стадии процесса:

- растворение оболочки ТВЭЛа в жидком цинке
- дистилляция цинка
- электрохимическое отделение урана и плутония от продуктов деления в расплавленном солевом электролите
- приготовление уран-плутониевой топливной композиции
- электрохимическая переработка продуктов деления

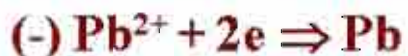
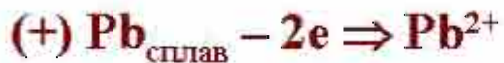
(ИВТЭ, Свердловский химмаш)



Электрохимическая переработка черного свинца и техногенных свинецсодержащих отходов в хлоридных расплавах



«Дальполиметалл»



Висмутовые дроссы



«Уралэлектромедь»



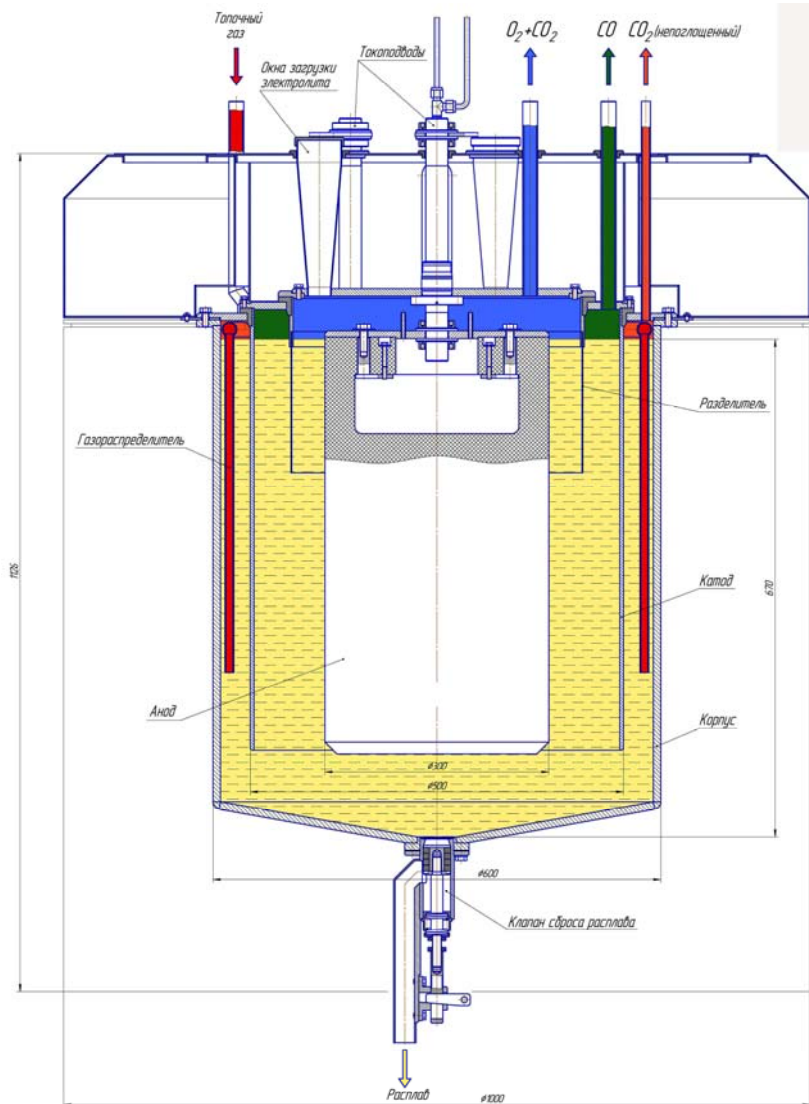
Лигатура Pb-Bi



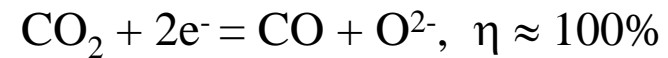
Свинец марки С1, С1С, С0 по ГОСТ 3778-98



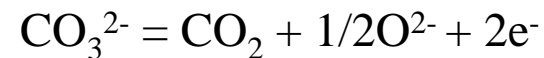
Электрохимическая конверсия CO₂ в CO в расплавленном карбонате лития



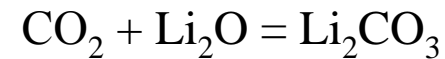
Катодный процесс:



Анодный процесс:



В расплаве:



Опытный образец электролизера на токовую нагрузку 200 А (150 кг расплава).

Изготовлен по проекту ИОНХ НАН Украины в Израиле