

УДК 546.831.4:544.653.3

## О РАЗДЕЛЕНИИ УРАНА И ЦИРКОНИЯ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЯ В РАСПЛАВЕ $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$

© 2019 г. Д. С. Мальцев<sup>а, \*</sup>, В. А. Волкович<sup>а</sup>, Е. В. Рагузина<sup>а</sup>, К. Е. Стрелетов<sup>а</sup>,  
А. А. Козлова<sup>а</sup>, М. Н. Солдатова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира 19

\*e-mail: d.s.maltcev@urfu.ru

Поступила в редакцию 25.06.2018

Исследовано поведение циркония в эвтектическом расплаве хлоридов лития и калия на твердом (вольфрам) и жидких (галлий, индий, цинк) катодах в температурном интервале 550–750°C.

*Ключевые слова:* уран, цирконий, разделение, циклическая вольтамперометрия, хлоридные расплавы, потенциал выделения.

DOI: 10.1134/S0235010619010109

### ВВЕДЕНИЕ

Переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реакторов на быстрых нейтронах возможна с привлечением пирохимических методов. Солевые электролиты, в частности хлориды щелочных металлов, являются перспективными рабочими средами для организации данных методов. Электрохимическое выделение и электрохимическое разделение урана и продуктов деления, в частности циркония, является одной из основных стадий пирохимической переработки ОЯТ. На данный момент в качестве рабочей среды для осуществления пирохимических операций при переработке ОЯТ выбрана эвтектическая смесь хлоридов лития и калия. В литературе имеется ряд работ посвященных исследованию электрохимического поведения ионов циркония в данном расплаве. В работах [1–4] исследованы электролитические методы растворения загрязненных циркониевых сплавов и вопросы селективного извлечения циркония с целью его использования в ядерной энергетике. Согласно данной методике, загрязненные сплавы циркония растворяются в  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  при высокой температуре. Далее цирконий электродитически очищают от основной массы загрязненного сплава путем осаждения циркония на катоде при определенном потенциале. Поэтому для улучшения эффективности процесса необходима достоверная информация о потенциалах окисления и восстановления циркония.

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) является наиболее широко используемым методом получения количественной и качественной информации об электрохимических окислительно-восстановительных механизмах и свойствах [5].

В работах [2, 4, 6–9] метод ЦВА был использован для исследования электрохимических свойств циркония в  $\text{LiCl}-\text{KCl}$ . В работе [2] наблюдали три пика окисления и три пика восстановления циркония при 500°C, в то же время в работе [6] обнаружено 4 пика окисления и 2 пика восстановления при 525°C. Sakamiga и др. в работе [7] идентифицировали два пика окисления и три пика восстановления при 500°C. В работе [4] наблюдали четыре пика восстановления и три пика окисления циркония, и для каждого пика была определена окислительно-восстановительная реакция. Согласно литературным данным цирконий в расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  при 500°C может присутство-

вать в виде двух растворимых форм  $Zr(IV)$  и  $Zr(II)$ , и двух нерастворимых  $ZrCl$  и  $Zr$  металл [2, 4, 6, 7]. Однако, отсутствует единое мнение об окислительно-восстановительном механизме циркония в данном расплаве вследствие его зависимости от концентрации циркония в расплаве, материала катода и других условий эксперимента. Поэтому дальнейшее исследование электрохимического поведения циркония является важной задачей для развития и оптимизации пирохимических методов переработки ОЯТ. Целью настоящей работы явилось изучение катодных процессов с участием циркония в расплаве эвтектической смеси  $LiCl-KCl$  на твердом и жидком катоде в температурном интервале  $550-750^{\circ}C$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в инертном боксе Glovebox Systemtechnik в атмосфере высокочистого аргона ( $99.9999\%$ ,  $O_2$ ,  $H_2O < 1$  ppm). Индивидуальные соли  $LiCl$  и  $KCl$  готовили по методике, описанной ранее [10]. Эвтектическую смесь  $3LiCl-2KCl$  (58 мол. %  $LiCl$ ) готовили сплавлением индивидуальных хлоридов в требуемом соотношении при температуре  $650^{\circ}C$ . Электролит  $LiCl-KCl-ZrCl_4$  (3 мас. %  $Zr$ ) готовили растворением необходимого количества  $ZrCl_4$  в соли-растворителе.

В качестве метода исследования был выбран метод циклической вольтамперометрии (ЦВА), реализуемый с помощью гальваностата Autolab PGSTAT302N. Тип экспериментальной ячейки описан ранее [11]. Рабочий электрод – стержень из вольфрама  $d = 4$  мм. Электрод сравнения –  $Ag/AgCl$  (1 мол. %  $AgCl$  в  $LiCl-KCl$ ). Противозлектрод – стержень из стеклогуглерода ( $d = 2$  мм). Контейнером для расплава служил тигель из оксида бериллия. По окончании эксперимента производили отбор пробы для последующего определения концентрации и средней степени окисления циркония в электролите.

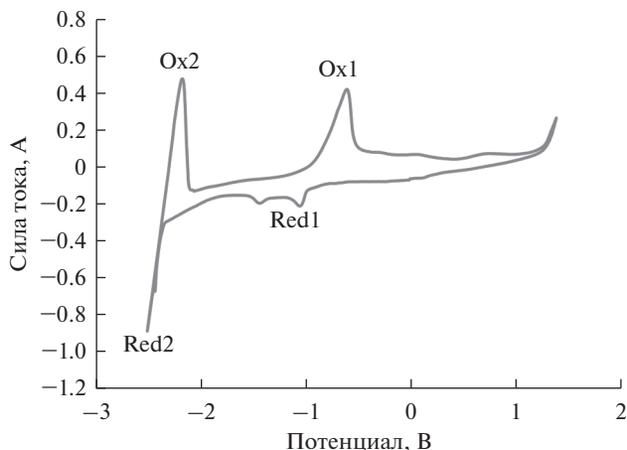
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В расплаве  $LiCl-KCl$  цирконий присутствует в виде двух растворимых форм,  $Zr(IV)$  и  $Zr(II)$ , и двух нерастворимых форм,  $ZrCl$  и металлического  $Zr$ . Стабильность, а, следовательно, и комбинация данных форм в расплаве зависит от многих факторов, поэтому сложно судить об окислительно-восстановительных реакция основываясь только на данных циклической вольтамперометрии без привлечения других методов электрохимического анализа. Поэтому для идентификации окислительно-восстановительных реакций циркония использовали имеющиеся в распоряжении результаты, полученные другими исследователями, в комбинации с результатами, полученными в данной работе.

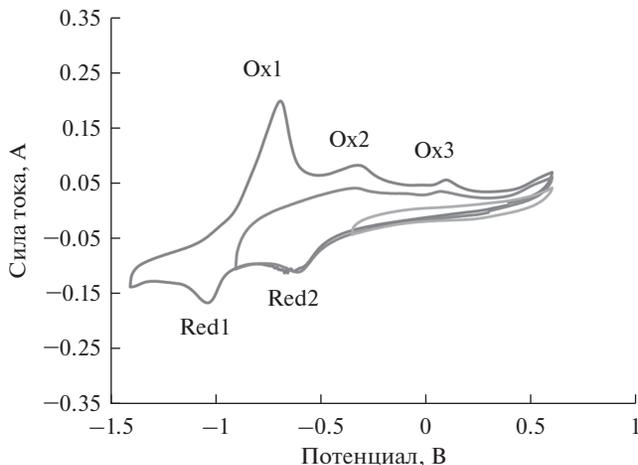
Типичный вид циклических вольтамперограмм в расплаве  $LiCl-KCl-ZrCl_4$  при скорости поляризации рабочего электрода  $200$  мВ/с, представлен на рис. 1.

На вольтамперограмме присутствуют несколько катодных и анодных волн. Катодный пик Red2 и связанный с ним анодный пик Ox2 соответствуют восстановлению и окислению щелочного металла соли-растворителя. Пики Red1 и Ox1 связаны с восстановлением и окислением ионов циркония. С целью установления взаимосвязи между катодными и анодными пиками была проведена регистрация вольтамперограмм при различных величинах предельного катодного потенциала поляризации рабочего электрода (РЭ). Полученные результаты представлены на рис. 2. Видно, что при поляризации РЭ до потенциала  $-0.4$  В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения (ЭС)) на вольтамперограммах отсутствуют катодные и анодные волны.

При смещении предельного значения поляризации рабочего электрода до  $-0.9$  В появляется одна катодная (Red2) и две анодные (Ox2 и Ox3) волны при потенциалах  $-0.59$ ,  $-0.33$  и  $+0.07$  В, соответственно. Катодный пик Red2 соответствует восстановлению ионов  $Zr(IV)$  до  $Zr(II)$ , анодный пик Ox2 – окислению ионов  $Zr(II)$  до  $Zr(IV)$ ,



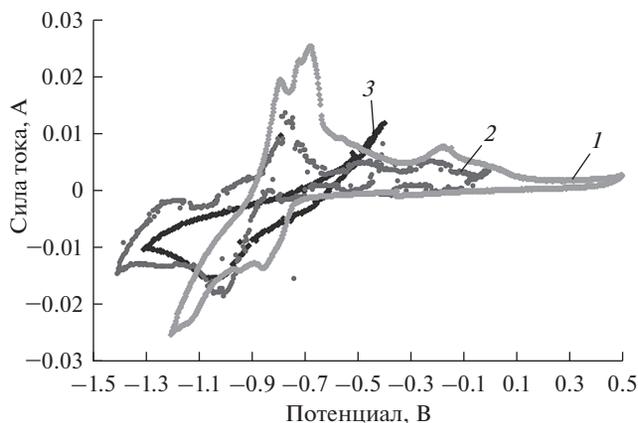
**Рис. 1.** Циклическая вольтамперограмма расплава  $\text{LiCl-KCl-ZrCl}_4$ ,  $T = 550^\circ\text{C}$ , концентрация циркония 0.314 мас. %, РЭ – W,  $0.557\text{ см}^2$ , ЭС – Ag/AgCl (1 мол. % в NaCl–2CsCl), скорость поляризации РЭ 0.2 В/с.



**Рис. 2.** Влияние предельной величины катодного потенциала на характер циклических вольтамперограмм расплава  $\text{LiCl-KCl-ZrCl}_4$ ,  $T = 550^\circ\text{C}$ , концентрация циркония 0.314 мас. %, РЭ – W,  $0.557\text{ см}^2$ , ЭС – Ag/AgCl (1 мол. % в NaCl–2CsCl), скорость поляризации РЭ 0.2 В/с.

что подтверждается другими исследователями [2, 4, 6, 7]. Возникновение анодного пика Ox3 по всей видимости связано с окислением монослоя дихлорида циркония на поверхности рабочего электрода [4, 12]. Также Park и др. в работе [4] указывают на возможный вклад в появление данного пика на ЦВА реакции окисления монослоя Zr(II) до Zr(IV). Для достоверного описания пика Ox3 необходимо проведение дополнительных электрохимических измерений.

При дальнейшем смещении потенциала поляризации РЭ в катодную область на вольтамперограммах проявляются катодные пики Red1 и Red3 при потенциалах  $-1.04$  и  $-1.4$  В относительно хлорсеребряного ЭС, соответственно, а также анодный пик



**Рис. 3.** Циклическая вольтамперограмма расплава  $\text{LiCl-KCl-ZrCl}_4$ ,  $T = 600^\circ\text{C}$ , концентрация циркония 0.814 мас. %, РЭ: 1 – Ga, 2 – Zn, 3 – In.  $S_{\text{РЭ}} = 0.196 \text{ см}^2$ , ЭС –  $\text{Ag/AgCl}$  (1 мол. % в  $3\text{LiCl-2KCl}$ ), скорость поляризации РЭ 0.1 В/с.

$\text{Ox1}$  при потенциале  $-0.69 \text{ В}$  относительно хлорсеребряного ЭС, который, по всей видимости, является суперпозицией окислительных реакций соответствующих реакций восстановления ( $\text{Red1}$  и  $\text{Red3}$ ). В работе Sakamiga и др. [7] приводятся результаты рентгенофазового анализа катодного осадка, полученного после электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-ZrCl}_4$  (1.08 мас. % Zr) при  $500^\circ\text{C}$  и катодном потенциале в области от  $-1.04$  до  $-1.15 \text{ В}$  и от  $-1.35$  до  $-1.42 \text{ В}$ , согласно которым в катодном осадке в первом случае присутствует лишь фаза  $\text{ZrCl}$ , во втором случае была обнаружена фаза  $\text{Zr-металл}$ . На основании этих данных можно заключить, что катодный пик ( $\text{Red1}$ ) соответствует восстановлению ионов циркония ( $\text{Zr(II)}$  и  $\text{Zr(IV)}$ ) до  $\text{ZrCl}$ , а катодный пик  $\text{Red3}$  соответствует восстановлению  $\text{ZrCl}$  до  $\text{Zr}$ , и  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Zr(II)}$  до  $\text{Zr}$ . Анодная волна ( $\text{Ox1}$ ) является результатом нескольких конкурирующих реакций: окисление металлического циркония до  $\text{Zr(II)}$  и  $\text{Zr(IV)}$  и окисление  $\text{ZrCl}$  до  $\text{Zr(II)}$  и  $\text{Zr(IV)}$  [4, 7].

Аналогичным образом были зарегистрированы циклические вольтамперограммы в расплаве  $3\text{LiCl-2KCl-ZrCl}_4$  с использованием жидких катодов из легкоплавких металлов: Ga, In, и Zn. Литературных данных об электрохимических свойствах циркония на жидких катодах обнаружено не было. Пример полученных вольтамперограмм представлен на рис. 3.

На вольтамперограмме  $\text{LiCl-KCl-ZrCl}_4$ , полученной на жидком галлии (линия 1) присутствует два катодных пика при потенциалах  $-0.8$  и  $-1.1 \text{ В}$ , соответствующих последовательному восстановлению циркония со степени окисления  $+4$  до  $+2$  и  $+2$  до  $0$ , и три анодных пика, соответствующих окислению циркония металлического до  $\text{ZrCl}$ ,  $\text{Zr(II)}$  и  $\text{Zr(IV)}$ . На циклических вольтамперограммах расплава  $\text{LiCl-KCl-ZrCl}_4$  с использованием в качестве катода металлических цинка или индия, присутствует один катодный и анодный пики, по всей видимости, характеризующие суммарный процесс восстановления  $\text{Zr(IV)}$  до  $\text{Zr(0)}$  и соответствующего окисления  $\text{Zr(0)}$  до  $\text{Zr(IV)}$ . Для более достоверного описания окислительно-восстановительных реакций циркония на жидко-металлических катодах необходимо проведение дополнительных исследований.

Анализ циклических вольтамперограмм показал, что процесс осаждения и растворения металлического циркония на твердом катоде из вольфрама является необратимым. Для определения потенциалов выделения циркония с помощью циклических

Таблица 1

Потенциалы выделения циркония в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{ZrCl}_4$  на твердом и жидких катодах

$T, ^\circ\text{C}$	Материал катода	$C_{\text{Zr}}, \text{ мас. \%}$	$E_{\text{Zr(IV)/Zr}}, \text{ В}$ (vs Ag/AgCl)	$E_{\text{Zr(IV)/Zr}}, \text{ В}$ (vs $2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ )
550	W	0.314	-1.08	-2.38
650	W	0.991	-0.93	-2.23
750	W	0.621	-0.88	-2.18
600	Ga	0.814	-0.85	-2.15
600	In	0.814	-0.83	-2.13
600	Zn	0.814	-1.03	-2.33

вольтамперограмм были проанализированы катодные пики, соответствующие восстановлению ионов циркония до металлического циркония. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Наблюдается ожидаемое смещение потенциала выделения циркония в положительную область при переходе от твердого катода к жидким за счет эффектов сплавообразования.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано поведение циркония на твердом и жидких катодах в эвтектическом расплаве хлоридов лития и калия. Определены значения потенциалов выделения циркония в выбранном расплаве в интервале  $550-750^\circ\text{C}$ . Полученные величины будут использованы при разработке методов селективного извлечения урана в технологии переработки ОЯТ пирохимическим методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 17-73-20156).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kipouros G. J. Electrorefining of Zirconium Metal in Alkali Chloride and Alkali Fluoride Fused Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1985. **132**. № 5. P. 1087.
2. Lee C. H., Kang K. H., Jeon M. K., Heo C. M., Lee Y. L. Electrorefining of zirconium from zircaloy-4 cladding hulls in LiCl-KCl molten salts // ECS Transactions. 2012. **50**. № 11. P. 491-496.
3. Li H., Nersisyan H. H., Park K. T., Park S. B., Kim J. G., Lee J. M., Lee J. H. Nuclear-grade zirconium prepared by combining combustion synthesis with molten-salt electrorefining technique // J. Nucl. Mater. 2011. **413**. № 2. P. 107-113.
4. Park J., Choi S., Sohn S., Kim K. R., Hwang H. S. Cyclic Voltammetry on Zirconium Redox Reactions in LiCl-KCl-ZrCl<sub>4</sub> at 500°C for Electrorefining Contaminated Zircaloy-4 Cladding // J. Electrochem. Soc. 2013. **161**. № 3. H97-H104.
5. Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, N.Y.: John Wiley & Sons inc., 2000. 833 p.
6. Ghosh S., Vandarkuzhali S., Venkatesh P., Seenivasan G., Subramanian T., Prabhakara Reddy B., Nagarajan K. Electrochemical studies on the redox behaviour of zirconium in molten LiCl-KCl eutectic // J. Electroanal. Chem. 2009. **627**. № 1-2. P. 15-27.

7. Sakamura Y. Zirconium Behavior in Molten LiCl–KCl Eutectic, *J. Electrochem. Soc.* 2004. **151**. № 3. P. C187.
8. Chen Z., Zhang M., Han W., Wang X., Tang D. Electrodeposition of Zr and electrochemical formation of Mg–Zr alloys from the eutectic LiCl–KCl, *J. Alloys Compd.* 2008. **459**. № 1–2. P. 209–214.
9. Fabian C.P., Luca V., Le T.H., Bond A.M., Chamelot P., Massot L., Caravaca C., Hanley T.L., Lumpkin G.R. Cyclic voltammetric experiment – Simulation comparisons of the complex mechanism associated with electrochemical reduction of  $Zr^{4+}$  in LiCl–KCl eutectic molten salt // *J. Electrochem. Soc.* 2013. **160**. № 2. P. H81–H86.
10. Волкович В.А., Данилов Д.А., Васин Б.Д., Хохлаков А.А. Спектроскопическое исследование рения в расплавах галогенидов щелочных металлов // *Расплавы*. 2006. № 4. С. 21–28.
11. Maltsev D.S., Volkovich V.A., Vladykin E.N. Electrochemistry of uranium in fused LiCl–KCl–CsCl eutectic // 44th Journées des Actinides, Ein Gedi, Israel, Be'er Shiva: Nuclear Research Center Negev. 2014. P. 140–141.
12. Gao F., Wang Ch., Liu L., Guo J., Chang Sh., Chang L. Electrode processes of uranium ions and electrodeposition of uranium in molten LiCl–KCl // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. **280**. № 1. P. 207–218.

**On the Separation of Uranium and Zirconium:  
Electrochemical Properties of Zirconium in 3LiCl–2KCl Melt**

*D. S. Maltsev<sup>1</sup>, V. A. Volkovich<sup>1</sup>, E. V. Raguzina<sup>1</sup>, K. E. Strepetov<sup>1</sup>,  
A. A. Kozlova<sup>1</sup>, M. N. Soldatova<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Ural Federal University, 620002 Russia, Yekaterinburg, Mira st., 19*

Electrochemical properties of zirconium in lithium and potassium chlorides eutectic melt was studied employing solid (tungsten) and liquid (gallium, indium, zinc) cathodes in temperature range 550–750°C.

*Keywords:* uranium, zirconium, separation, cyclic voltammetry, chloride melts, deposition potentials

REFERENCES

1. Kipouros G.J. Electrorefining of Zirconium Metal in Alkali Chloride and Alkali Fluoride Fused Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1985. **132**. № 5. P. 1087.
2. Lee C.H., Kang K.H., Jeon M.K., Heo C. M., Lee Y.L. Electrorefining of zirconium from zircaloy-4 cladding hulls in LiCl–KCl molten salts // *ECS Transactions*. 2012. **50**. № 11. P. 491–496.
3. Li H., Nersisyan H.H., Park K.T., Park S.B., Kim J.G., Lee J.M., Lee J.H. Nuclear-grade zirconium prepared by combining combustion synthesis with molten-salt electrorefining technique // *J. Nucl. Mater.* 2011. **413**. № 2. P. 107–113.
4. Park J., Choi S., Sohn S., Kim K.R., Hwang Il S. Cyclic Voltammetry on Zirconium Redox Reactions in LiCl–KCl–ZrCl<sub>4</sub> at 500°C for Electrorefining Contaminated Zircaloy-4 Cladding // *J. Electrochem. Soc.* 2013. **161**. № 3. H97–H104.
5. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, N.Y.: John Wiley & Sons inc., 2000. 833 p.
6. Ghosh S., Vandarkuzhali S., Venkatesh P., Seenivasan G., Subramanian T., Prabhakara Reddy B., Nagarajan K. Electrochemical studies on the redox behaviour of zirconium in molten LiCl–KCl eutectic // *J. Electroanal. Chem.* 2009. **627**. № 1–2. P. 15–27.
7. Sakamura Y., Zirconium Behavior in Molten LiCl–KCl Eutectic, *J. Electrochem. Soc.* 2004. **151**. № 3. P. C187.
8. Chen Z., Zhang M., Han W., Wang X., Tang D. Electrodeposition of Zr and electrochemical formation of Mg–Zr alloys from the eutectic LiCl–KCl, *J. Alloys Compd.* 2008. **459**. № 1–2. P. 209–214.

9. Fabian C.P., Luca V., Le T.H., Bond A.M., Chamelot P., Massot L., Caravaca C., Hanley T.L., Lumpkin G.R. Cyclic voltammetric experiment – Simulation comparisons of the complex mechanism associated with electrochemical reduction of  $Zr^{4+}$  in LiCl–KCl eutectic molten salt // J. Electrochem. Soc. 2013. **160**. № 2. P. H81–H86.
10. Volkovich V.A., Danilov D.A., Vasin B.D., Khokhryakov A.A. Spectroscopic study of rhenium in melts of alkali metal halides [*Spektroskopicheskoye issledovaniye reniya v rasplavakh galogenidov shchelochnykh metallov*] // Rasplavy. 2006. № 4. P. 21–28 [In Rus.].
11. Maltsev D.S., Volkovich V.A., Vladykin E.N. Electrochemistry of uranium in fused LiCl–KCl–CsCl eutectic // 44th Journées des Actinides, Ein Gedi, Israel, Be'er Shiva: Nuclear Research Center Negev. 2014. P. 140–141.
12. Gao F., Wang Ch., Liu L., Guo J., Chang Sh., Chang L. Electrode processes of uranium ions and electrodeposition of uranium in molten LiCl–KCl // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. 280. № 1. P. 207–218.