

УДК 544.6.018.23-143:546.791'831-31

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАТОДНОГО ОСАДКА $UO_2-ZrO_2$ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПРОТЕКАНИИ НА ЭЛЕКТРОДЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЙ

© 2023 г. В. Е. Кротов<sup>а</sup>, \*, Е. С. Филатов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: vekro@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 28.05.2023 г.

Принята к публикации 03.06.2023 г.

Представлена математическая модель электролитического синтеза кристаллического катодного осадка  $UO_2-ZrO_2$  при одновременном и непрерывном протекании на электроде электрохимической и химической реакций. Диоксид урана образуется по электрохимической реакции восстановления ионов уранила  $UO_2^{2+}$ , цирконий попадает в осадок по химической реакции обмена. При использовании уравнений Фарадея и Фика получено выражение для расчета содержания диоксида циркония в системе  $UO_2-ZrO_2$ . Оно адекватно описывает процесс синтеза в расплаве  $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$ . Установлено качественное совпадение геометрической формы зависимостей, и, в ряде случаев, количественное соответствие расчетных и экспериментальных значений концентрации диоксида циркония от условий процесса (концентрации  $ZrCl_4$ , плотности тока, длительности электролиза и температуры). Расхождение величин объяснено улетучиванием части  $ZrCl_4$  из электролита при электролизе, что не учитывалось при выводе аналитического уравнения.

**Ключевые слова:** солевой расплав, электрохимическая и химическая реакции, математическая модель, катодный осадок,  $UO_2-ZrO_2$ , аналитическое уравнение, диоксид циркония

DOI: 10.31857/S0235010623050067, EDN: ZQZOKN

### ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена созданию математической модели процесса кристаллизации катодного осадка  $UO_2-ZrO_2$  при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций с получением аналитического выражения для расчета содержания  $ZrO_2$ . Его адекватность будет проверена при сопоставлении расчетных и экспериментальных зависимостей и значений концентрации диоксида циркония от плотности тока электролиза и его длительности, температуры и концентраций  $UO_2Cl_2$  и  $ZrCl_4$  при электролитическом получении кристаллической системы  $UO_2-ZrO_2$  в расплавленном электролите  $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$ .

Известны, и хорошо изучены электрохимические реакции, которые сопровождаются предшествующими или последующими химическими реакциями. Появились публикации и об электрохимических реакциях, когда химические реакции протекают на электроде совместно с ними [1–5]. Так, при электролизе хлоридной расплавленной эквимольной смеси  $NaCl-KCl$ , содержащей добавки  $UO_2Cl_2$ ,  $ZrCl_4$  и  $ThCl_4$ , получены

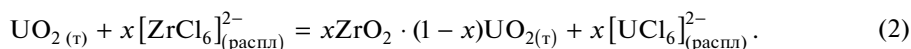
кристаллические катодные осадки  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$  [1–4],  $\text{UO}_2\text{--ThO}_2$  и  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--ThO}_2$  [5]. При этом диоксид урана образуется в результате электрохимической реакции, а цирконий и торий попадают в твердую фазу по химической реакции. Отличительной особенностью этих электрохимических реакций является то, что  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{ThO}_2$  присутствуют в катодном осадке в виде кристаллического продукта, в то время как при обычных условиях они являются порошкообразными веществами.

Образование указанных систем наряду с научным может представлять и практический интерес для атомной энергетики [6]. Более подробно исследовано электролитическое получение катодных осадков  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ . Концентрация диоксида циркония в них изменялась в широких пределах, и достигала 98 мол. % [3].

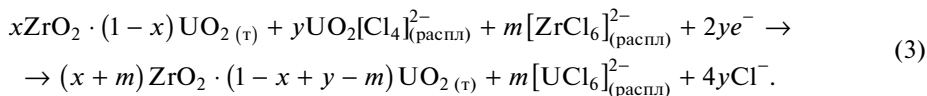
Механизм синтеза кристаллического осадка в системе  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$  приведен в работе [2]. Упрощенно его можно представить следующим образом. При включении тока первой на инертном катоде появляется индивидуальная фаза  $\text{UO}_2$  по электрохимической реакции (1):



Образовавшиеся кристаллы диоксида урана взаимодействуют с ионами циркония, которые присутствуют в расплавленном электролите, с образованием кристаллического твердого раствора  $\text{UO--ZrO}_2$  по химической реакции (2):



Цирконий замещает уран в кристаллической решетке диоксида, а в солевую фазу переходит эквивалентное количество ионов урана  $\text{U(IV)}$ . Последующая кристаллизация  $\text{UO}_2$  до окончания электролиза будет происходить на поверхности твердого раствора, состав которого может меняться. Диоксид урана выделяется уже не в виде индивидуальной фазы, он входит с деполаризацией в кристаллическую решетку твердого раствора. Ионы циркония будут взаимодействовать уже с диоксидом урана, который является составной частью поверхностного слоя бинарной оксидной системы  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ . При этом электрохимическая и химическая реакции будут протекать не последовательно, как в начальный момент, а одновременно. Процесс синтеза кристаллического твердого раствора происходит теперь в соответствии с уравнением (3):



Количественный состав катодного осадка  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$  зависит от соотношения скоростей электрохимической (1) и химической (2) реакций. Скорость электрохимической реакции определяется плотностью тока электролиза. Чем она выше, тем больше доля  $\text{UO}_2$  в оксидной фазе при прочих равных условиях. Скорость химической реакции лимитируется диффузией ионов циркония из объема электролита к поверхности катодного осадка. Она следует закону Фика и линейно зависит от их концентрации. Рост концентрации  $\text{Zr}^{4+}$  в жидкой фазе будет способствовать увеличению доли циркония в катодном продукте. Предельное содержание  $\text{ZrO}_2$  в кристаллической фазе определяется термодинамикой химической реакции обмена. Представленный механизм позволяет связать состав катодного осадка с составом солевой фазы и условиями электролиза, и получить в итоге математическое уравнение процесса.

### УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА СОДЕРЖАНИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В КАТОДНОМ ОСАДКЕ $UO_2-ZrO_2$

При выводе уравнения были приняты следующие допущения:

- $UO_2$  и твердый раствор  $UO_2-ZrO_2$  образуются в виде сплошного осадка;
- концентрация ионов  $Zr(IV)$  на поверхности раздела фаз катодный осадок/расплав близка к нулю; это условие соблюдается, т.к. константа равновесия химической реакции полной замены диоксида урана на диоксид циркония равна 170 при  $700^\circ C$  [3].

Мольное содержание диоксида циркония,  $b(ZrO_2)$ , в кристаллическом катодном осадке  $UO_2-ZrO_2$  можно рассчитать по уравнению (4):

$$b(ZrO_2) = \frac{v(ZrO_2)}{v(UO_2) + v(ZrO_2)} \cdot 100\%, \text{ мол. \%} \quad (4)$$

здесь  $v$  – количество вещества, моль.

Цирконий попадает в твердый раствор по химической реакции. Массу и количество вещества циркония и, соответственно, количество вещества диоксида циркония можно определить с помощью закона Фика по формуле (5), зная время электролиза  $t$ :

$$v(ZrO_2) = v(Zr) = \frac{m(Zr)}{M(Zr)} = \frac{D(Zr_{(IV)}) \cdot c(Zr_{(IV)}) \cdot S \cdot \tau}{M(Zr) \cdot \delta}, \text{ моль}, \quad (5)$$

где  $m$  – масса, и  $M$  – молярная масса,  $D$  – коэффициент диффузии ионов,  $c$  – концентрация в расплавленной солевой фазе в  $г/см^3$ ,  $S$  – площадь поверхности электрода,  $\delta$  – толщина диффузионного слоя ионов циркония. Концентрация ионов  $c$  связана с массовой концентрацией  $\omega$ , соотношением (6):

$$c = \frac{m(Zr)}{V(\text{распл})} = \frac{m(Zr)}{P(\text{распл})} \cdot d(\text{распл}) = \frac{\omega(Zr_{(IV)}) \cdot d(\text{распл})}{100\%}, \text{ г/см}^3, \quad (6)$$

где  $V$ ,  $d$  и  $P$  – объем, плотность и масса солевого расплава соответственно.

Подставляя уравнение (6) в формулу (5), получаем выражение (7) для расчета количества вещества диоксида циркония в кристаллическом катодном осадке  $UO_2-ZrO_2$

$$v(ZrO_2) = v(Zr) = \frac{D(Zr_{(IV)}) \cdot \omega(Zr_{(IV)}) \cdot d \cdot S \cdot \tau}{100\% \cdot \delta}, \text{ моль}. \quad (7)$$

Знаменатель уравнения (4) является суммой количества веществ диоксидов урана и циркония в твердом растворе  $UO_2-ZrO_2$ . С учетом уравнения (2), она равна исходному количеству вещества диоксида урана, который появляется на катоде по электрохимической реакции (1). Его можно рассчитать с привлечением уравнения Фарадея по формуле (8):

$$v(UO_2) + v(ZrO_2) = v(UO_2)_{\text{исходн}} = \frac{m(UO_2)}{M(UO_2)} = \frac{I \cdot \tau \cdot \eta(UO_2)}{53.6}, \text{ моль}, \quad (8)$$

где  $I$  – сила тока,  $\tau$  – время электролиза,  $\eta$  – выход по току и  $M(UO_2)/2 \cdot 26.8$  электрохимический эквивалент диоксида урана.

В итоге получаем уравнение (9):

$$b(ZrO_2) = \frac{53.6 \cdot D \cdot \omega \cdot d(\text{распл}) \cdot S \cdot \tau}{100\% \cdot \delta \cdot M(Zr) \cdot I \cdot \tau \cdot \eta} \cdot 100\%, \text{ мол. \%}. \quad (9)$$

Оно позволяет рассчитать мольное содержание диоксида циркония в катодном осадке  $UO_2-ZrO_2$  при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций, если известны значения всех входящих в него величин.

### ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ УРАВНЕНИЯ

Адекватность уравнения проверяли при сопоставлении экспериментальных и рассчитанных по уравнению (9) значений содержания  $ZrO_2$  в катодных осадках  $UO_2-ZrO_2$  и их зависимостей от условий процесса. При этом другие параметры, за исключением исследуемого, оставались неизменными. В уравнение входит ряд величин, точные значения которых неизвестны. Физико-химические свойства расплавленного электролита в этом случае полагали равными аналогичным величинам для расплавленной эквимольной смеси  $NaCl-KCl$ , а также для этого электролита с добавками  $ZrCl_4$  либо  $UO_2Cl_2$ . Так значение плотности расплава  $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$  взяли в работе [8] для этой солевой смеси без  $ZrCl_4$ . Она составляет для условий наших опытов  $1.66-1.97 \text{ г/см}^3$ . В расчетах приняли плотность величиной постоянной и равной  $1.7 \text{ г/см}^3$ . При этом максимальная относительная ошибка не превышает 11%.

В литературе имеется всего несколько публикаций о толщине диффузионного слоя ионов в солевых расплавах [9–13]. Показано, что  $\delta$  зависит от плотности тока, температуры, и геометрии электрода [11, 12]. В хлоридном расплаве  $NaCl-KCl$  ее значения для ионов  $Ag^+$  составляли 0.17; 0.18 и 0.19 мм при 660, 760 и 860°C соответственно [9]. Для нитратного расплавленного электролита  $NaNO_3-KNO_3$ , содержащего 2 мас. %  $AgNO_3$ , они изменялись от 0.11 до 0.33 мм в диапазоне температур 230–340°C [12]. Более высокое значение  $\delta$  найдено для ионов  $Zr(IV)$  в эквимольной смеси  $NaCl-KCl$  с добавкой 0.3 мас. %  $K_2ZrF_6$  [10]. Толщина диффузионного слоя оказалась равна 0.43 мм при 700°C. В расчетах по уравнению (9) использовали величину 0.3 мм, что соответствует, примерно, среднему из указанных выше значений. Принятая величина может повлиять на расчетное содержание оксида циркония в катодном осадке  $UO_2-ZrO_2$ , но не должна сказаться на геометрической форме зависимостей состава оксидной фазы от условий процесса.

Значения коэффициентов диффузии ионов циркония рассчитывали по уравнению (10), которое приведено в работе [14] для расплава  $NaCl-KCl-ZrCl_4$

$$D = \exp(-2.35 - 2230/T), \text{ см}^2/\text{с}. \quad (10)$$

Они оказались равны  $2.3 \cdot 10^{-5}$ ,  $3.0 \cdot 10^{-5}$  и  $3.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  для 700, 750 и 790°C соответственно. В расчетах полагали, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации тетрахлорида циркония, что оправдано для разбавленных по  $ZrCl_4$  расплавленных электролитов в условиях наших опытов.

Менее определенной является площадь поверхности катодного осадка. В течение электролиза она изменяется в несколько раз в результате кристаллизации  $UO_2-ZrO_2$ . В расчетах мы использовали ее среднее значение, равное половине суммы площади боковой поверхности цилиндрического электрода до,  $S(0)$ , и после,  $S(\tau)$ , электролиза

$$S = 0.5 \cdot [S(0) + S(\tau)]. \quad (11)$$

Начальный радиус катода,  $r(0)$ , равнялся 0.05 см. Радиус электрода с осадком после окончания электролиза,  $r(\tau)$ , определяли, полагая, что катодный осадок образуется только на боковой поверхности электрода, остается гладким и сохраняет цилиндрическую форму. Это схематично показано на рис. 1. Даже в случае гладкой поверхности катодного осадка затруднительно оценить относительную ошибку определения величины поверхности. Еще сложнее это сделать из-за образования на ней дендритов. По видимому, относительная ошибка определения величины поверхности может быть не менее 50%.

Размеры катодного осадка определяются преимущественно диоксидом урана с учетом того, что близки радиусы ионов урана и циркония в степени окисления +4. Из ри-

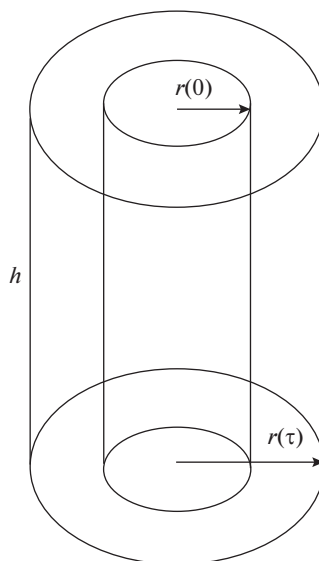


Рис. 1. Платиновый катод с осадком кристаллического твердого раствора  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ .

сунка следует, что объем твердого раствора,  $V$ , можно определить, как разность объемов внешнего и внутреннего цилиндров. С учетом уравнения Фарадея он равен

$$V = \pi \cdot h \cdot [r(\tau)^2 - r(0)^2] = \frac{m(\text{UO}_2)}{\rho(\text{UO}_2)} = \frac{M(\text{UO}_2) \cdot I \cdot \tau \cdot \eta(\text{UO}_2)}{53.6 \cdot \rho}, \quad (12)$$

где  $\rho$  — плотность кристаллического диоксида урана;  $h$  — высота катода.

Отсюда

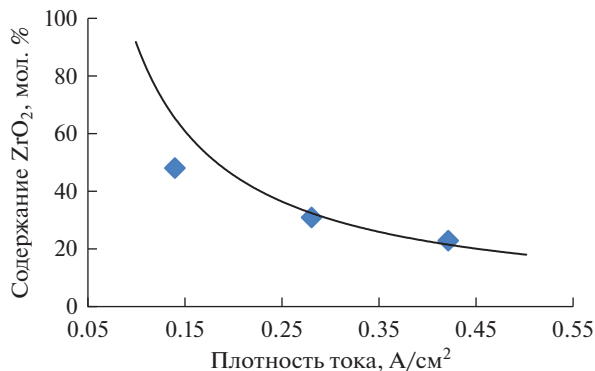
$$S(\tau) = 2 \cdot \pi \cdot h \cdot \sqrt{r_0^2 + \frac{M(\text{UO}_2) \cdot I \cdot \tau \cdot \eta(\text{UO}_2)}{53.6 \cdot \rho \cdot \pi \cdot h}}. \quad (13)$$

Плотность кристаллического диоксида урана составляет ( $\text{г/см}^3$ ): 10.85 [15], 10.85–10.90 [16] и  $10.92 \pm 0.04$  [17], что близко к теоретическому значению для индивидуального диоксида — 10.96 [18]. В расчетах приняли величину  $10.9 \text{ г/см}^3$ . Выход по току диоксида урана предположили равным 100%.

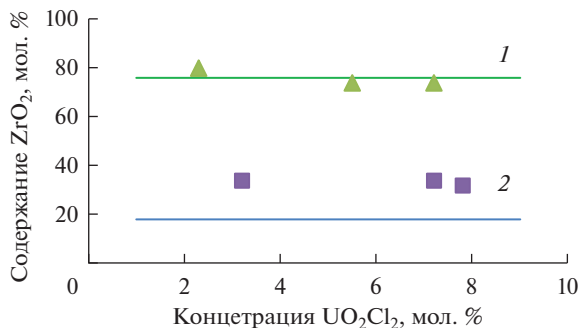
#### *Влияние плотности тока электролиза*

Влияние плотности тока электролиза исследовали в интервале значений  $0.1\text{--}0.5 \text{ А/см}^2$  при температуре  $750^\circ\text{C}$  и концентрации ионов  $\text{Zr(IV)}$  в солевом расплаве 1.2 мас. %. Продолжительность электролиза была неизменной, и составляла 5 ч. Расчетная зависимость представлена на рис. 2 в виде сплошной линии. Здесь же приведены экспериментальные значения содержания диоксида циркония для трех значений плотности тока 0.14, 0.28 и  $0.42 \text{ А/см}^2$  (ток электролиза равен 55, 110 и 165 мА соответственно). Исходный электролит содержал 5.5 мол. %  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ .

Видно, что концентрация диоксида циркония в осадке уменьшается при увеличении плотности тока. Такое ее изменение обусловлено возрастанием скорости электрохимической реакции восстановления ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  до диоксида урана и увеличением его массы. Расчетная зависимость является нелинейной. Аналогично нелинейно



**Рис. 2.** Влияние плотности тока на содержание  $ZrO_2$  в катодных осадках  $UO_2-ZrO_2$ . Расплав  $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$ , ( $Zr(IV)$  – 1.2 мас. %),  $750^\circ C$ ,  $\tau$  – 5 ч. Линия – расчет, квадраты – эксперимент.



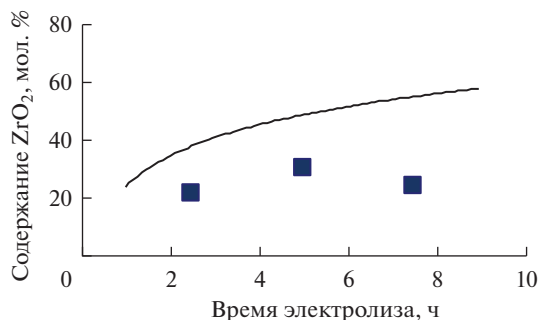
**Рис. 3.** Влияние концентрации  $UO_2Cl_2$  в расплаве  $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$  на содержание  $ZrO_2$  в катодных осадках  $UO_2-ZrO_2$ . Линии – расчет, фигуры – эксперимент. 1 –  $700^\circ C$ ,  $0.08 A/cm^2$ , 8.3 ч,  $Zr(IV)$  – 1.0 мас. %; 2 –  $750^\circ C$ ,  $0.63 A/cm^2$ , 1.0 ч,  $Zr(IV)$  – 1.4 мас. %.

располагаются и экспериментальные данные. Установлено совпадение расчетных и экспериментальных величин при плотностях тока  $0.28$  и  $0.42 A/cm^2$ .

#### *Влияние концентрации $UO_2Cl_2$ в солевом расплаве*

Влияние концентрации  $UO_2Cl_2$  в солевом расплаве исследовали в интервале значений  $1-9$  мол. % при  $700$  и  $750^\circ C$ . Содержание ионов  $Zr(IV)$  в жидкой фазе составляло  $1.0$  и  $1.2$  мас. %. Результаты приведены на рис. 3, где расчетные значения представлены линиями, а экспериментальные – геометрическими фигурами.

Расчетные значения содержания диоксида циркония в катодном осадке не зависят от концентрации хлорида уранила в солевом расплаве, что и следовало ожидать из уравнения (9). Концентрация  $UO_2Cl_2$  в него не входит. Ее изменение может повлиять на плотность электролита. Следует ожидать, что в исследованном небольшом интервале концентраций  $UO_2Cl_2$  от  $1$  до  $9$  мол. % плотность солевого расплава практически не меняется. Линейно располагаются и экспериментальные величины содержания

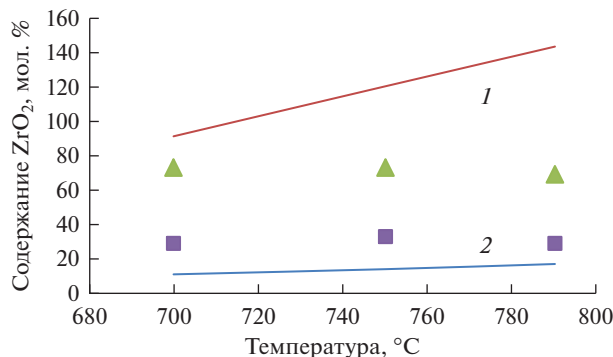


**Рис. 4.** Влияние времени электролиза на содержание  $ZrO_2$  в катодных осадках  $UO_2-ZrO_2$ . Расплав  $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$  ( $Zr(IV)$  – 1.2 мас. %),  $750^\circ C$ , плотность тока  $0.28 A/cm^2$ . Линия – расчет, квадраты – эксперимент.

$ZrO_2$  в твердом растворе. Установлено совпадение экспериментальных и расчетных значений состава катодного осадка  $UO_2-ZrO_2$  при  $700^\circ C$ .

#### *Влияние продолжительности электролиза*

Влияние продолжительности электролиза изучали при  $750^\circ C$  и плотности тока  $0.28 A/cm^2$ . Длительность электролиза изменяли от 2.5 до 7.5 ч. Концентрация ионов циркония в расплавленной фазе составляла 1.2 мас. %. Результаты представлены на рис. 4, где расчетная зависимость показана линией, а экспериментальные данные – прямоугольными фигурами. Вычисленные по уравнению (9) значения содержания  $ZrO_2$  возрастали с увеличением продолжительности электролиза. Зависимость является нелинейной. Нелинейно, но по-иному, и экстремально располагаются экспериментальные данные. Концентрация  $ZrO_2$  в катодных осадках сначала возрастала при увеличении времени электролиза, а после пяти часов она начала снижаться. Такое изменение состава  $UO_2-ZrO_2$  можно связать с дополнительным уменьшением в расплаве содержания тетраоксида циркония, которое не связано с протеканием химической реакции. Согласно уравнению (2) молярные концентрации циркония(IV) и урана(IV) в солевом электролите должны изменяться равным образом. Однако, это наблюдается в расплаве  $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$  только при  $700^\circ C$  и длительности электролиза равной одному часу [20, 21]. В остальных случаях концентрация  $ZrCl_4$  изменялась более значительно. Расхождение между изменениями концентраций тетраоксидов урана и циркония в расплаве возрастало при увеличении длительности электролиза и при повышении температуры [20, 21] в результате высокой летучести  $ZrCl_4$  из солевого расплава [19]. Поэтому, в условиях наших опытов, процесс кристаллизации  $UO_2-ZrO_2$  протекал при более низкой концентрации тетраоксида в электролите по сравнению с отсутствием испарения его из солевой фазы. Это может быть причиной снижения концентрации диоксида циркония в осадке при длительности электролиза свыше 5 ч. Изменение концентрации  $ZrCl_4$  в электролите за счет его летучести не учитывали при выводе уравнения (9). Можно считать близкими расчетные и экспериментальные значения состава катодного осадка при длительности электролиза до 5 ч. Они различаются в 1.6 раза.



**Рис. 5.** Влияние температуры на содержание  $ZrO_2$  в катодных осадках  $UO_2-ZrO_2$ , расплав  $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$  ( $Zr(IV)$  – 1.2 мас. %). Линии – расчет, фигуры – эксперимент. 1 –  $0.08 \text{ А/см}^2$ , 8.3 ч; 2 –  $0.63 \text{ А/см}^2$ , 1 ч.

#### *Влияние температуры электролита*

Влияние температуры электролита исследовали в интервале значений  $700-790^\circ\text{C}$ . Результаты приведены на рис. 5 для двух плотностей тока. Концентрация ионов циркония(IV) была одной и той же, и составляла 1.2 мас. %. Расчетные величины содержания  $ZrO_2$  в оксидной фазе возрастали линейно в 1.6 раза при увеличении температуры до  $790^\circ\text{C}$  за счет повышения во столько же раз коэффициента диффузии ионов циркония в электролите. Однако, зависимости имеют разный температурный коэффициент из-за того, что не равны были значения содержания диоксида циркония при  $700^\circ\text{C}$ .

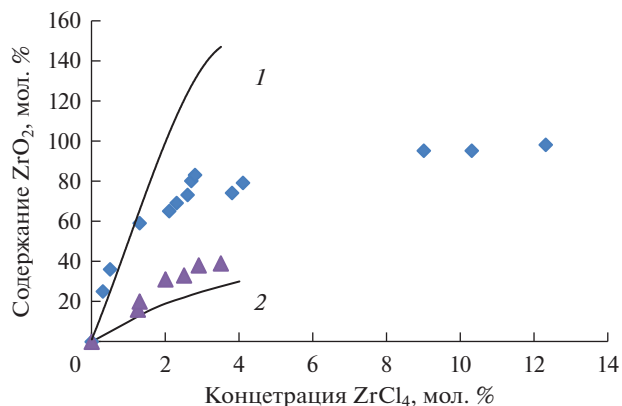
Экспериментальные значения практически не зависели от температуры. Ее повышение не повлияло на величину содержания  $ZrO_2$ , несмотря на увеличение коэффициента диффузии ионов циркония. Постоянство состава катодного осадка можно связать с высокой летучестью тетрахлорида циркония, которая возрастает при повышении температуры электролита [19]. Соответственно, процесс электролиза протекает при снижающейся концентрации  $ZrCl_4$  за счет его испарения из жидкой фазы. А увеличение коэффициента диффузии ионов циркония компенсирует их уменьшение, в результате чего состав катодного осадка  $UO_2-ZrO_2$  практически не меняется.

Экспериментальные и расчетные значения оказались близки при плотности при  $0.08 \text{ А/см}^2$  (прямая 2), но значительно отличались при плотности тока  $0.08 \text{ А/см}^2$  (прямая 1). С ростом температуры расхождение между ними увеличивалось. При этом значения ряда рассчитанных величин оказались выше 100%, что также можно объяснить высокой летучестью  $ZrCl_4$ , которое не учитывалось. Не исключено, что оно является следствием допущений, сделанных при выводе уравнения (9) и значений величин, входящих в него.

#### *Влияние концентрации $ZrCl_4$ в расплавленном электролите*

В этом исследовании концентрацию  $ZrCl_4$  в исходном электролите изменяли от 0.5 до 13 мас. %, при этом содержание  $Zr(IV)$  составляло 0.2–5 мас. %. Из уравнения (9) следует линейная зависимость концентрации  $ZrO_2$  в катодных осадках  $UO_2-ZrO_2$  в случае постоянства остальных параметров процесса. Однако, экспериментально установлено ее нелинейное изменение [3]. При этом содержание  $ZrCl_4$  в электролите





**Рис. 6.** Влияние концентрации  $ZrCl_4$  в расплаве  $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$  на содержание  $ZrO_2$  в катодных осадках  $UO_2-ZrO_2$ . Линии – расчет, фигуры – эксперимент. 1 –  $750^\circ C$ ,  $0.08 \text{ A/cm}^2$ , 8.3 ч; 2 –  $700^\circ C$ ,  $0.28 \text{ A/cm}^2$ , 2.3 ч.

составляло 0.2–4.3 мол. %. Маловероятно, что такие небольшие его добавки могут повлиять на физико-химические характеристики солевого расплава. Однако, они существенно сказались на выходе диоксида урана по току [4]. Его значения изменялись нелинейно от 60 до 100% с двумя экстремумами в этом интервале концентраций  $ZrCl_4$  [4]. Поэтому влияние концентрации  $ZrCl_4$  на состав катодного осадка исследовали по уравнению (14), в котором учтено также изменение выхода по току  $UO_2$ :

$$b(ZrO_2) = A \cdot \frac{\omega}{\eta}, \text{ мол. \%}, \quad (14)$$

где  $A$  – константа.

Результаты графически представлены на рис. 6. Расчетные зависимости являются нелинейными, их геометрическая форма согласуется с экспериментом. Как и следовало ожидать, содержание  $ZrO_2$  в оксидной фазе возрастает при увеличении концентрации  $ZrCl_4$  в результате увеличения диффузионного потока его ионов из объема электролита к поверхности катодного осадка. Расчетные величины оказались близки к экспериментальным значениям при  $700^\circ C$  и длительности электролиза 2.3 ч (кривая 2). Они удовлетворительно совпадают и при более высокой температуре, когда концентрация  $ZrCl_4$  в солевом расплаве не превышает 1.5 мас. % (кривая 1). При ее увеличении наблюдается существенное расхождение между расчетными и экспериментальными значениями. Его можно объяснить дополнительным существенным снижением количества  $ZrCl_4$  в электролите за счет перехода части его в паровую фазу. Оно может быть также связано с допущениями, которые сделаны при расчетах по уравнению (9).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена математическая модель электролитического процесса кристаллизации катодного осадка  $UO_2-ZrO_2$  из расплавленного солевого электролита. Его отличительной особенностью является одновременное протекание на электроде электрохимической и химической реакций. При использовании уравнений Фарадея и Фика получено аналитическое выражение для расчета содержания  $ZrO_2$  в катодном продук-

те. Проведено сопоставление расчетных и экспериментальных значений концентрации диоксида циркония и их зависимостей от условий электролиза и состава солевого расплава  $\text{NaCl-KCl-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ZrCl}_4$ . Модель адекватно описывает процесс синтеза кристаллического осадка  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ . Установлено качественное совпадение геометрической формы зависимостей, а также, в некоторых случаях, и количественное значений содержания  $\text{ZrO}_2$  в катодном продукте. Расхождение величин объяснено улетучиванием  $\text{ZrCl}_4$  из расплава в течение электролиза, что не учитывалось при выводе аналитического уравнения. Не исключено, что оно связано также с использованием в расчетах приблизительных значений величин, точные значения которых неизвестны. Модель может представлять научный интерес при исследовании электрохимических процессов, когда совместно с ними на электроде протекают химические реакции. Она может быть положена в основу контролируемого процесса синтеза катодных осадков заданного состава при осуществлении на катоде этого класса электрохимических реакций.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кротов В.Е. Влияние состава расплава  $\text{NaCl-KCl-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ZrCl}_4\text{-UCl}_4$  на среднее содержание диоксидов урана и циркония в катодном осадке  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  // *Расплавы*. 2011. № 2. С. 40–48.
2. Krotov V.Ye. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. The mechanism of  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  cathode deposit formation // *Electrochim. Acta*. 2014. **115**. P. 28–30.
3. Krotov V.Ye., Filatov Ye.S. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. Influence of the electrolysis conditions on the concentration of components in the  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  cathode deposit // *Electrochim. Acta*. 2014. **116**. P. 484–489.
4. Krotov V., Filatov Ye. Anomalous influence of electrochemically inert  $\text{ZrCl}_4$  on  $\text{UO}_2$  current efficiency during electrolysis in  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{equim}}\text{-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ZrCl}_4$  melt // *Electrochim. Acta*. 2014. **145C**. P. 254–258.
5. Krotov V.Ye., Filatov Ye.S. Electrolytic Formation of Solid Crystalline  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$  and  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-ZrO}_2$  solutions from salt melts // *Electrochem. Society*. 2020. **167**. P. 162507.
6. Самойлов А.Г., Каштанов А.И., Волков И.С. Дисперсионные тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. М.: Атомиздат, 1965.
7. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
8. Комаров В.Е., Хохлова А.М. Плотность расплавов хлоридов щелочных металлов с уранилхлоридом // *Физическая химия и электрохимия редких металлов в солевых расплавах*. 1984. С. 40–44.
9. Барабошкин А.Н., Виноградов-Жабров О.Н. Хронопотенциометрия с реверсированием тока. Переключение из стационарного состояния // *Тр. Института электрохимии УФАН СССР*. 1970. № 15. С. 118–125.
10. Бердников И.А. и др. Потенциостатический и импульсно потенциостатический электролиз системы  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{ZrF}_6$ . Свердловск. УПИ им. С.М. Кирова. 1977.
11. Поляков П.В., Исаева Л.А., Анохина В.С. Исследование диффузионного слоя методом голографической интерферометрии в расплавленных солях // *Изв. Вузов. Цветная металлургия*. 1976. № 5. С. 60–65.
12. Исаева Л.А., Поляков П.В., Михалев Ю.Г., Овчинников А.В. Температурная зависимость толщины диффузионного пограничного слоя при электролизе расплавленных солей // *Электрохимия*. 1980. № 16. С. 1705–1709.
13. Исаева Л.А., Поляков П.В., Михалев Ю.Г., Рогозин Ю.Н. Диффузионный слой у жидкого и твердого металлических электродов в расплавленных солях // *Электрохимия*. 1982. **18**. № 12. С. 1697–1699.
14. Барабошкин А.Н., Смирнов М.В., Салтыкова Н.А. Измерение коэффициентов диффузии ионов серебра и циркония в расплаве хронопотенциометрическим методом // *Тр. Института электрохимии УФАН СССР*. Свердловск. 1970. № 15. С. 118–125.
15. Chalkley I.R. The pilot plant production of electrolytic uranium dioxide // *J. Less-Common Metals*. 1961. **3**. P. 98–109.
16. Schlechter M., Kool J., Billian R., Charlier R.A., Dumont G.L. The preparation of  $\text{UO}_2$  by fused salt electrolyses using or  $\text{UF}_4$  as starting material // *J. Nucl. Mater*. 1965. **15**. P. 189–200.
17. Eichler B. Herstellung von grobkristallinem  $\text{UO}_2$  hoher Dichte durch elektrochemische Reduktion von  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{KCl-NaCl}$  – Schmelze // *Kernenergie*. 1971. **14**. P. 253–256.

18. Справочник химика. Том II. Химия, Ленинградское отделение, 1971.
19. Lister R.S., Flengas S.N. On the relationship between equilibrium pressures and the phase diagram of a reactive system the systems: NaCl–Na<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub>, KCl–K<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub>, NaCl–KCl–ZrCl<sub>4</sub> // Canadian journal of chemistry. 1965. **43**. P. 2947–2969.
20. Кротов В.Е., Филаатов Е.С. Изменение количественного состава расплава NaCl–KCl–UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–ZrCl<sub>4</sub> при его электролизе // Расплавы. 2016. № 6. С. 489–499.
21. Krotov V.E., Filatov Ye.S. Change in the quantitative composition of the NaCl–KCl–UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–ZrCl<sub>4</sub> melt during its electrolysis // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 214–219.

## MATHEMATICAL MODEL OF CRYSTALLIZATION OF UO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> CATHODE DEPOSIT WITH SIMULTANEOUS ELECTROCHEMICAL AND CHEMICAL REACTIONS ON THE ELECTRODE

V. E. Krotov<sup>1</sup>, E. S. Filatov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

A mathematical model is presented for the electrolytic synthesis of a crystalline cathode deposit UO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> with simultaneous and continuous electrochemical and chemical reactions occurring on the electrode. Uranium dioxide is formed by an electrochemical reaction during the reduction of uranyl ions UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, zirconium is emerges by a chemical exchange reaction. Using the Faraday and Fick's equations, an expression was obtained for calculating the content of zirconium dioxide in the UO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> system, which adequately describes the process of its synthesis in the NaCl–KCl–UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–ZrCl<sub>4</sub> melt. Qualitative coincidence of the geometric shape of the dependences, and, in some cases, quantitative correspondence of the calculated and experimental values of the zirconium dioxide concentration on the process conditions (ZrCl<sub>4</sub> concentration, current density and duration of electrolysis, temperature) was established. The discrepancy between the values is explained by the volatilization of a part of ZrCl<sub>4</sub> from the electrolyte during electrolysis, which was not taken into account when deriving the analytical equation.

**Keywords:** salt melt, electrochemical and chemical reactions, mathematical model, cathode deposit, UO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>, analytical equation, ZrO<sub>2</sub> content

## REFERENCES

1. Krotov V.E. Vliyaniye sostava raspplava NaCl–KCl–UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–ZrCl<sub>4</sub>–UCl<sub>4</sub> na sredneye sodержaniye dioksidov urana i tsirkoniya v katodnom osadke UO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> [Influence of the composition of the NaCl–KCl–UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–ZrCl<sub>4</sub>–UCl<sub>4</sub> melt on the average content of uranium and zirconium dioxides in the cathode deposit UO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>] // Rasplavy. 2011. № 2. P. 40–48. [In Russian].
2. Krotov V.Ye. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. The mechanism of UO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> cathode deposit formation // Electrochim. Acta. 2014. **115**. P. 28–30.
3. Krotov V.Ye., Filatov Ye.S. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. Influence of the electrolysis conditions on the concentration of components in the UO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> cathode deposit // Electrochim. Acta. 2014. **116**. P. 484–489.
4. Krotov V., Filatov Ye. Anomalous influence of electrochemically inert ZrCl<sub>4</sub> on UO<sub>2</sub> current efficiency during electrolysis in (NaCl–KCl)<sub>equim</sub>–UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–ZrCl<sub>4</sub> melt // Electrochim. Acta. 2014. **145C**. P. 254–258.
5. Krotov V.Ye., Filatov Ye.S. Electrolytic Formation of Solid Crystalline UO<sub>2</sub>–ThO<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub>–ThO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> solutions from salt melts // Electrochem. Society. 2020. **167**. P. 162507.
6. Samoilo A.G., Kashtanov A.I., Volkov I.S. Dispersionnyye teplovydelayushchiye elementy yadernykh reaktorov [Dispersion fuel elements of nuclear reactors]. M.: Atomizdat, 1965. [In Russian].
7. Smirnov M.V. Elektroodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
8. Komarov V.E., Khokhlova A.M. Plotnost' rasplavov khloridov shchelochnykh metallov s uranilkhloridom [Density of melts of alkali metal chlorides with uranyl chloride. Physical chemistry and electrochemistry of rare metals in salt melts] // Fizicheskaya khimiya i elektrokimiya redkikh metallov v solevykh rasplavakh. 1987. P. 40–44. [In Russian].

9. Baraboshkin A.N., Vinogradov-Zhabrov O.N. Khronopotentsiometriya s reversirovaniyem toka. Pereklyuchenije iz statsionarnogo sostoyaniya [Chronopotentiometry with current reversal] // Tr. Instituta elektrokhimii UFAN SSSR. 1970. № 15. P. 118–125. [In Russian].
10. Berdnikov I.A. Potentsiostaticheskiy i impul'sno potentsiostaticheskiy elektroliz sistemy KCl–NaCl–K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> [Potentiostatic and pulsed potentiostatic electrolysis of the KCl–NaCl–K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> system]. Sverdlovsk, 1977. [In Russian].
11. Polyakov P.V., Isaeva L.A., Anokhina V.S. Issledovaniye diffuzionnogo sloya metodom golograficheskoy interferometrii v rasplavlennykh solyakh [Study of the diffusion layer by holographic interferometer in molten salts] // Izv. Vuzov. Tsvetnaya metallurgiya. 1976. № 5. P. 60–65. [In Russian].
12. Isaeva L.A., Polyakov P.V., Mikhalev Yu.G., Ovchinnikov A.V. Otvchinnikov A.V. Temperaturaya zavisimost' tolshchiny diffuzionnogo pogrannichnogo sloya pri elektrolize rasplavlennykh soley [Temperature dependence of the thickness of the diffusion boundary layer in the electrolysis of molten salts] // Elektrokhiimiya. 1980. № 16. P. 1705–1709. [In Russian].
13. Isaeva L.A., Polyakov P.V., Mikhalev Yu.G., Rogozin Yu.N. Diffuzionnyy sloy u zhidkogo i tverdogo metallicheskiikh elektrodov v rasplavlennykh solyakh [Diffusion layer at liquid and solid metal electrodes in molten salts] // Elektrokhiimiya. 1982. **18**. № 12. P. 1697–1699. [In Russian].
14. Baraboshkin A.N., Smirnov M.V., Saltykova N.A. Izmereniye koeffitsiyentov diffuzii ionov serebra i tsirkoniya v rasplave khronopotentsiometricheskim metodom [Measurement of the diffusion coefficients of silver and zirconium ions in the melt by the chronopotentiometric method] // Tr. Instituta elektrokhimii UFAN SSSR. Sverdlovsk. 1970. № 15. P. 118–125. [In Russian].
15. Chalkley I.R. The pilot plant production of electrolytic uranium dioxide // J. Less-Common Metals. 1961. **3**. P. 98–109.
16. Schlechter M., Kool J., Billian R., Charlier R.A., Dumont G.L. The preparation of UO<sub>2</sub> by fused salt electrolyses using or UF<sub>4</sub> as starting material // J. Nucl. Mater. 1965. **15**. P. 189–200.
17. Eichler B. Herstellung von grobkristallinem UO<sub>2</sub> hoher Dichte durch elektrochemische Reduktion von UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in KCl–NaCl – Schmelze // Kernenergie. 1971. **14**. P. 253–256.
18. Spravochnik khimika. T. II. Khimiya, [Handbook of a chemist. Vol. II, Chemistry]. Leningrad branch, 1971. [In Russian].
19. Lister R.S., Flengas S.N. On the relationship between equilibrium pressures and the phase diagram of a reactive system the systems: NaCl–Na<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub>, KCl–K<sub>2</sub>ZrC<sub>6</sub>, NaCl–KCl–ZrCl<sub>4</sub> // Canadian j. chemistry. 1965. **43**. P. 2947–2969.
20. Krotov V.E., Filatov E.S. Izmeneniye kolichestvennogo sostava rasplava NaCl–KCl–UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–ZrCl<sub>4</sub> pri yego elektrolize [Change in the quantitative composition of the NaCl–KCl–UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–ZrCl<sub>4</sub> melt during its electrolysis] // Rasplavy. 2016. № 6. P. 489–499. [In Russian].
21. Krotov V.E., Filatov Ye.S. Change in the quantitative composition of the NaCl–KCl–UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–ZrCl<sub>4</sub> melt during its electrolysis // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 214–219.