

ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ / TECHNOLOGY OF RARE, SCATTERED AND RADIOACTIVE ELEMENTS

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114>

ВЛИЯНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Научная статья

Рыжов А.А.^{1,*}, Жикина М.В.², Волкович В.А.³¹ ORCID : 0000-0002-3923-8847;³ ORCID : 0000-0003-4438-1194;^{1,2,3} Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (a.a.ryzhov[at]urfu.ru)

Аннотация

В данной работе посредством методов циклической, квадратно-волновой и дифференциально-импульсной вольтамперометрии было исследовано электрохимическое поведение циркония в расплавах на основе эвтектических смесей хлоридов щелочных металлов NaCl–2CsCl, LiCl–KCl и эквимольной смеси NaCl–KCl, в частности, влияние на него добавки фторид-ионов, температуры, концентрации циркония, а также влияние среднего радиуса катиона соли-растворителя. Цирконий в расплав вводился в виде K₂ZrF₆ (от 1 до 3 масс. %). Температурный диапазон составлял от 550 до 750°C. Все эксперименты проводились в атмосфере высокочистого аргона (99.998% Ar). Показано, что потенциалы восстановления циркония смещаются в область положительных значений с ростом температуры, а также уменьшением концентрации и среднего радиуса катиона соли-растворителя.

Ключевые слова: цирконий, расплавы, электрохимия, вольтамперометрия, переработка ОЯТ.

FLUORIDE-IONS EFFECT ON ZIRCONIUM ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR IN CHLORIDE MELTS

Research article

Rizhov A.A.^{1,*}, Zhikina M.V.², Volkovich V.A.³¹ ORCID : 0000-0002-3923-8847;³ ORCID : 0000-0003-4438-1194;^{1,2,3} Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author (a.a.ryzhov[at]urfu.ru)

Abstract

The electrochemical behavior of zirconium was studied in melts based on binary eutectic (NaCl–2CsCl, LiCl–KCl) or equimolar (NaCl–KCl) mixtures of alkali metal chlorides, by cyclic, square-wave and differential pulse voltammetry. In particular, effects of fluoride-ions addition, temperature, zirconium concentration and influence of average cation radius of the solvent salt were investigated. Zirconium was added to the molten salt as K₂ZrF₆ (1-3 wt. %). Temperatures ranged from 550 to 750°C. All experiments were conducted in the atmosphere of high purity argon (99.998% Ar). It is shown that the reduction potentials of zirconium shift towards positive values with an increase in temperature, as well as a decrease in the concentration and average radius of the solvent salt cation.

Keywords: zirconium, melts, electrochemistry, voltammetry, SNF recycling.

Введение

Проблема переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является одной из главных в дальнейшем развитии атомной энергетики. Цирконий является одним из основных конструкционных материалов ядерных реакторов типа РБМК. Циркониевые сплавы, легированные ниобием, используются при изготовлении топливных каналов и каналов системы управления защиты энергоблоков РБМК. При захоронении данных материалов около 99% от общей активности определяется активностью долгоживущего изотопа ниобия ⁹⁴Nb, но при этом его объемная доля составляет лишь 2%.

Одним из вариантов переработки ОЯТ является пирохимический метод, подразумевающий использование в качестве рабочей среды расплавленной соли. Предпочтение, в основном, отдается смесям хлоридов щелочных металлов.

Электрохимическое поведение циркония в галогенидных расплавах исследовано достаточно широко [1], [2], [3], [4], [5] и [6], [7], [8], [9], [10], но механизмы процессов восстановления ионов циркония, предлагаемые разными авторами, значительно отличаются.

Так, авторы [2] утверждают, что в системе LiCl–KCl–ZrCl₄ (1 мас. % ZrCl₄) при 550 °C ионы Zr(IV) восстанавливаются до Zr(II). Затем эти две формы могут восстанавливаться до нерастворимого монохлорида циркония ZrCl, который в свою очередь, восстанавливается до металлического циркония.

Полякова [4] и Чен [5] считают, что катодное восстановление Zr(IV) в хлоридных расплавах происходит по механизму $Zr^{4+} \rightarrow Zr^{2+} \rightarrow Zr$ с образованием растворимого дихлорида циркония.

Однако Базилье и соавторы [6] предположили, что катодное восстановление циркония в хлоридных расплавах включает две реакции восстановления $Zr^{4+} \rightarrow Zr^{2+} \rightarrow Zr$ с образованием нерастворимых дихлоридов циркония, а его диспропорция дает порошок металлического циркония и вновь образует комплекс M₂ZrCl₆.

Полякова и соавторы [4] обнаружили, что в расплаве NaCl–KCl–ZrCl₄ с добавлением фторида натрия, а также в NaCl–KCl–K₂ZrF₆, KCl–K₂ZrF₆ и KCl–KF–K₂ZrF₆, электрохимическое восстановление циркония происходит обратимо в одну стадию по четырехэлектронной реакции: $Zr^{4+} + 4e \rightarrow Zr$.

Чен с соавторами [5] предположили, что электрохимическая реакция восстановления ионов циркония в хлоридно-фторидных расплавах с низким содержанием фторида представляет собой процесс двухстадийного двухэлектронного восстановления, но при более высокой концентрации фторида основные комплексные ионы циркония(IV) восстанавливаются в одну стадию до металлического циркония.

Таким образом, анализ литературы показывает, что единого мнения касательно процессов электрохимического восстановления ионов циркония нет. Целью данной работы являлось исследование влияния добавки фторид-ионов на процессы восстановления ионов циркония в хлоридных расплавах, а также изучение влияния температуры, концентрации циркония и среднего радиуса катиона соли-растворителя.

Методы и принципы исследования

Рабочие смеси хлоридов щелочных металлов необходимого состава готовили сплавлением соответствующих индивидуальных солей, которые предварительно сушили при вакуумировании в течение 1,5-2 часов. После получения эвтектических смесей в расплавленном виде через них барботировали хлороводород в течение 3 часов для удаления остаточной влаги и оксид-ионов.

Цирконий в рабочий электролит вводили непосредственно перед каждым экспериментом в виде гексафтороцирконата калия, K₂ZrF₆.

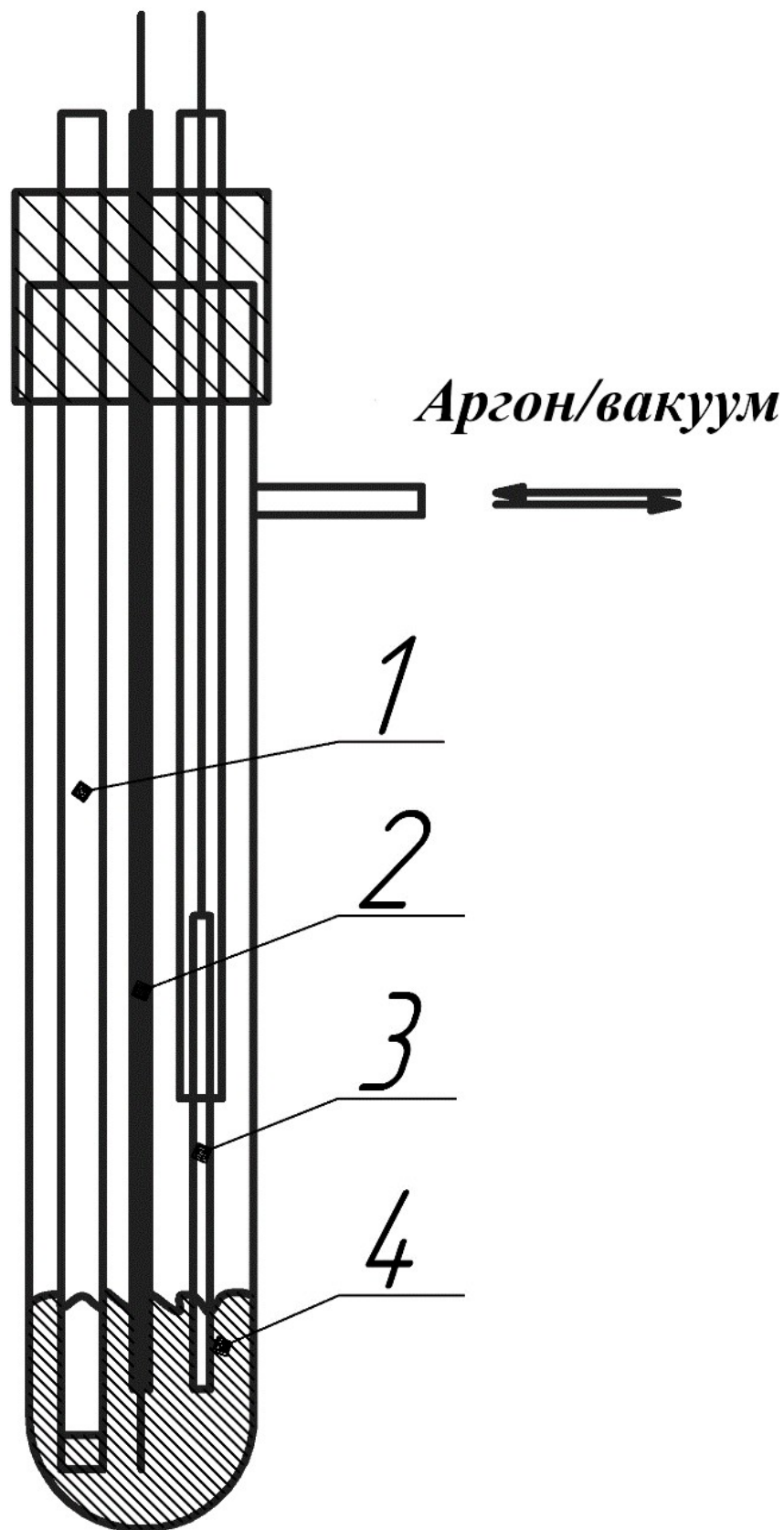


Рисунок 1 - Принципиальная схема электрохимической ячейки
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114.1>

Примечание: 1 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 2 – вольфрамовый рабочий электрод; 3 – стеклоглеродный противэлектрод; 4 – рабочий расплав

В данной работе электрохимическое поведение циркония было исследовано с помощью методов циклической, дифференциально-импульсной и квадратно-волновой вольтамперометрии с использованием потенциогальваностата

AUTOLAB PGSTAT302N. Принципиальный вид ячейки, используемой для проведения электрохимических измерений, представлен на рисунке 1. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, представляющий из себя серебряную проволоку, погруженную в расплав с содержанием хлорида серебра 1 мол. %. Противозатродом являлся стеклоуглеродный стержень, подвешенный на токоподводе из молибденовой проволоки, а в качестве рабочего электрода был использован вольфрамовый стержень с известной площадью рабочей поверхности. Все эксперименты проводили в атмосфере высокочистого аргона (99.998% Ar).

Результаты и обсуждение

Чтобы оценить влияние фторид-ионов на электрохимическое поведение циркония в хлоридных расплавах, была проведена серия экспериментов, включавшая в себя опыты по исследованию систем на основе эвтектической смеси NaCl–2CsCl как с фторид-ионами, так и без них. Циклические вольтамперограммы, полученные в ходе данных экспериментов, приведены на рисунке 2.

На вольтамперограмме, зарегистрированной в расплаве чистой соли-растворителя NaCl–2CsCl при 550 °С, наблюдается только одна пара пиков. Эти пики связаны с катодным восстановлением (нижний пик) и анодным окислением (верхний пик) щелочного металла. При введении в расплав циркония в виде тетрахлорида $ZrCl_4$ на вольтамперограмме появляется катодный пик в области $-1,3$ В, который можно связать с процессом восстановления $Zr(IV)/Zr(0)$. В случае, если в расплав цирконий вводили в виде гексафтороцирконата калия K_2ZrF_6 , катодный пик, соответствующий восстановлению $Zr(IV)/Zr(0)$ значительно смещался в область отрицательных значений.

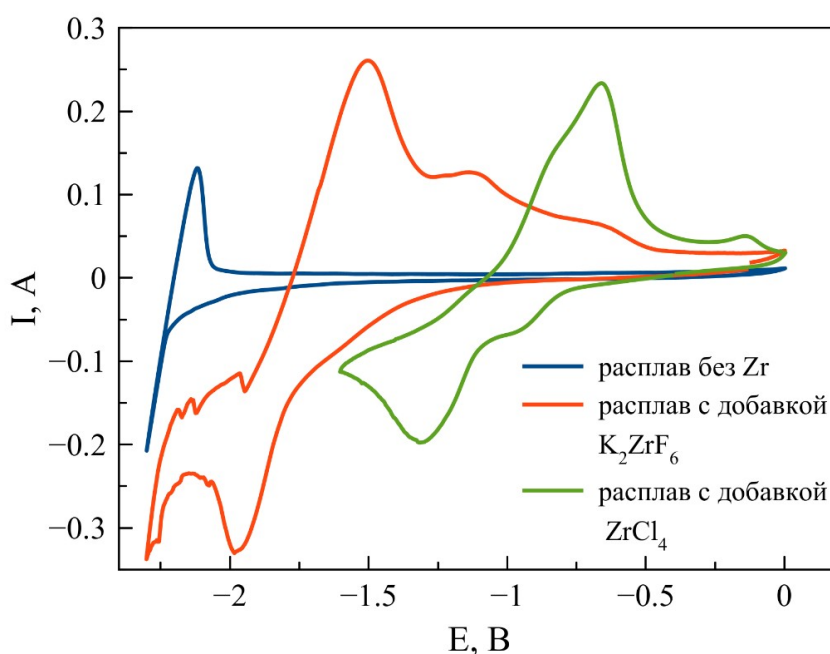


Рисунок 2 - Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в расплавах на основе эвтектической смеси NaCl–2CsCl, при 550 °С

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114.2>

Следующим шагом была оценка влияния температуры на электрохимическое поведение циркония в хлоридно-фторидном расплаве NaCl–2CsCl– K_2ZrF_6 . В данной серии экспериментов температуру варьировали в диапазоне от 550 до 750 °С. Концентрация гексафтороцирконата калия составляла 2 масс. %.

Циклические, дифференциально-импульсные и квадратно-волновые вольтамперограммы (ЦВА, ДИВА и КВВА), зарегистрированные в данной серии опытов приведены на рисунках 3-5, соответственно. Анализ вольтамперограмм, полученных разными методами, позволяет отметить, что повышение температуры приводит к смещению потенциала процесса катодного восстановления $Zr(IV)/Zr(0)$ в область положительных значений. Следует отметить, что при 550 °С на циклических вольтамперограммах наблюдается два анодных пика, однако при 650 и 750 °С эти пики, вероятно, перекрываются и на экспериментальных кривых присутствует один широкий пик, являющийся суперпозицией двух близкорасположенных анодных волн.

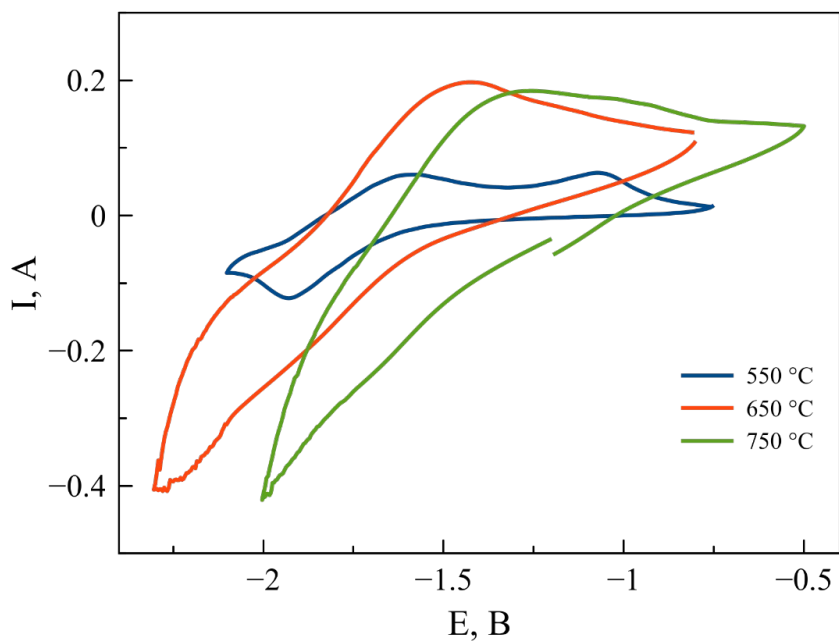


Рисунок 3 - Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве на основе NaCl–2CsCl с концентрацией K₂ZrF₆ 2 масс. %. T = 550, 650, 750 °C
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114.3>

Примечание: скорость развёртки потенциала 100 мВ/сек

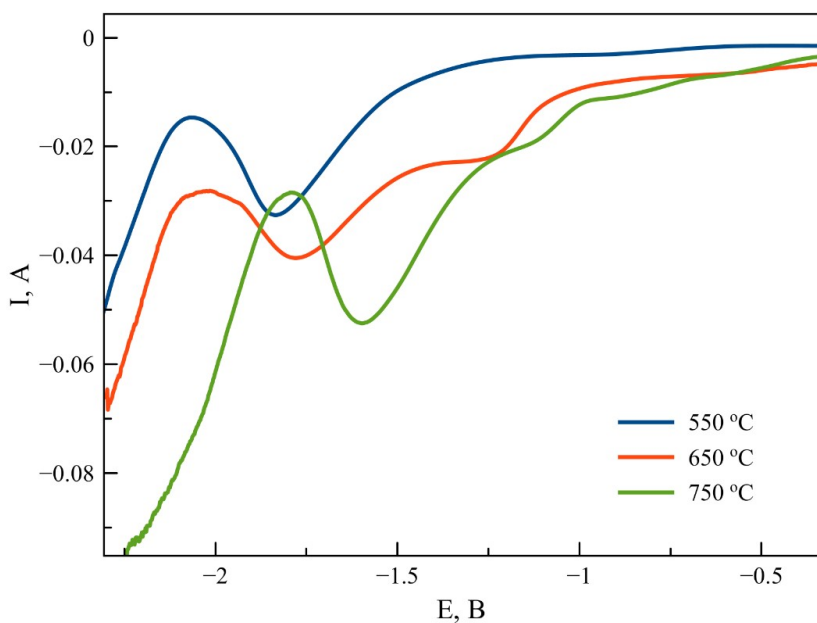


Рисунок 4 - Дифференциально-импульсные вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве на основе NaCl–2CsCl с концентрацией K₂ZrF₆ 2 масс. %. T = 550, 650, 750 °C
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114.4>

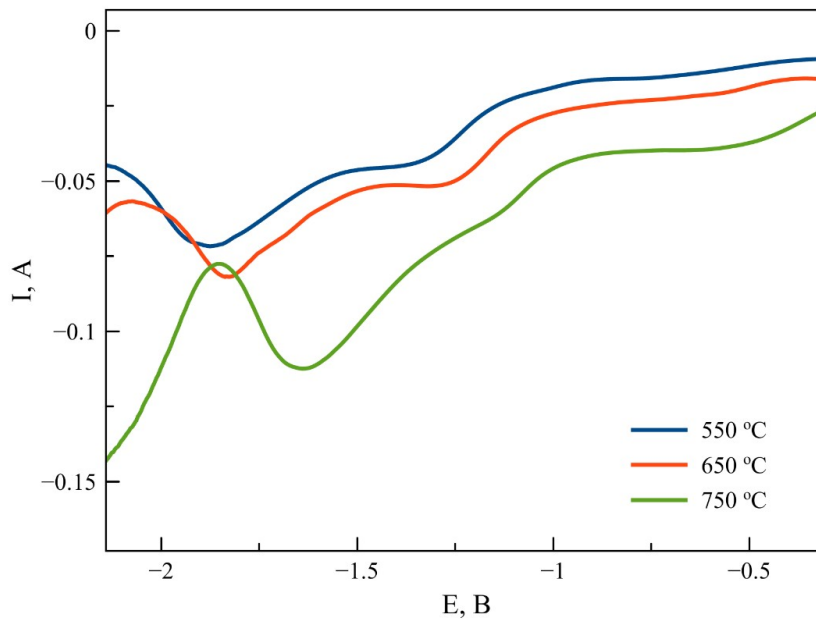


Рисунок 5 - Квадратно-волновые вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве на основе NaCl–2CsCl с концентрацией K_2ZrF_6 2 масс. %. $T = 550, 650, 750$ °C
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114.5>

Примечание: частота импульсов при поляризации рабочего электрода 60 Гц

На дифференциально-импульсных и квадратно-волновых вольтамперограммах (рисунки 4 и 5) четко прослеживается три выраженных катодных пика, которые могут быть связаны с процессами восстановления $Zr(II)/Zr(0)$, $Zr(IV)/Zr(II)$ и $Zr(IV)/Zr(0)$. Во всех случаях увеличение температуры приводило к смещению положения катодных пиков в область положительных значений потенциала (см. табл. 1).

Таблица 1 - Влияние температуры на потенциал катодного пика восстановления ионов циркония в расплавах на основе эвтектической смеси NaCl–2CsCl

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114.6>

T, °C	E_p по ЦВА, В	E_p по ДИВА, В	E_p по КВВА, В
550	-1,92	-1,83	-1,87
650	-1,69	-1,78	-1,83
750	-1,54	-1,59	-1,64

После оценки влияния температуры было исследовано влияние концентрации гексафтороцирконата калия на электрохимическое поведение циркония в расплаве NaCl–2CsCl. Были зарегистрированы вольтамперограммы в расплавах на основе эвтектической смеси NaCl–2CsCl с концентрацией гексафтороцирконата калия равной 1, 2 и 3 масс. % при 550 °C (см. рис. 6, рис. 7, рис. 8).

По полученным циклическим вольтамперограммам (рисунок 6) можно сделать вывод, что повышение концентрации ионов циркония приводит к закономерному увеличению пикового значения силы тока процессов восстановления и окисления, что согласуется с уравнением Рэндлса-Шевчика:

$$I_p = 0.4463(nF)^{3/2}C_0S\left(\frac{Dv}{RT}\right)^{1/2}, \quad (1)$$

где n – число электронов, F – постоянная Фарадея, C_0 – концентрация электроактивной формы, S – площадь поверхности рабочего электрода, D – коэффициент диффузии электроактивной формы, v – скорость поляризации рабочего электрода, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

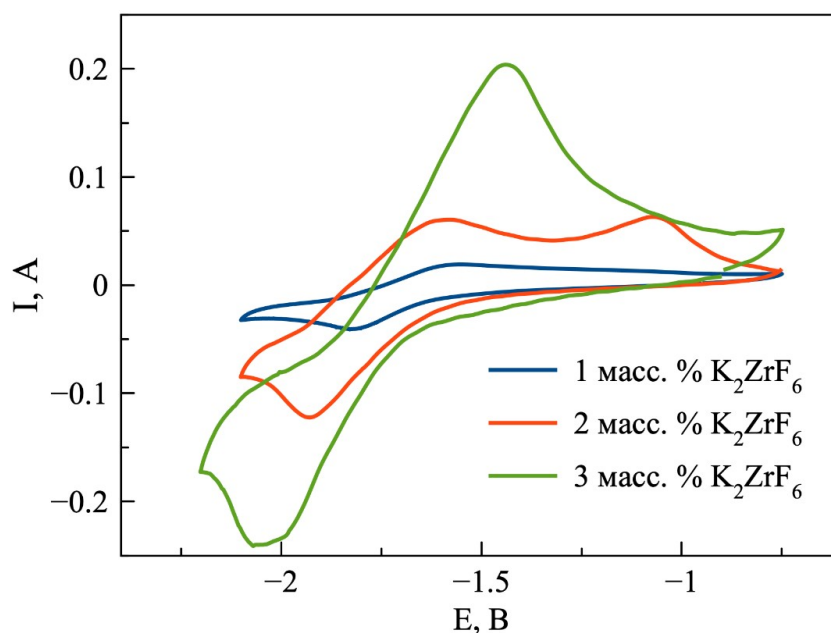


Рисунок 6 - ЦВА, зарегистрированные в расплаве на основе NaCl–2CsCl с различной концентрацией K_2ZrF_6 , $T = 550$ °C

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114.7>

Примечание: скорость развёртки потенциала 100 мВ/сек

В расплавах, содержащих 2 и 3 масс. % гексафтороцирконата калия, на циклических вольтамперограммах отсутствует один из двух пиков, которые проявляются на дифференциально-импульсных и квадратно-волновых вольтамперограммах. При этом также видно, что при повышении концентрации ионов циркония значения потенциалов пиков восстановления смещаются в отрицательную область.

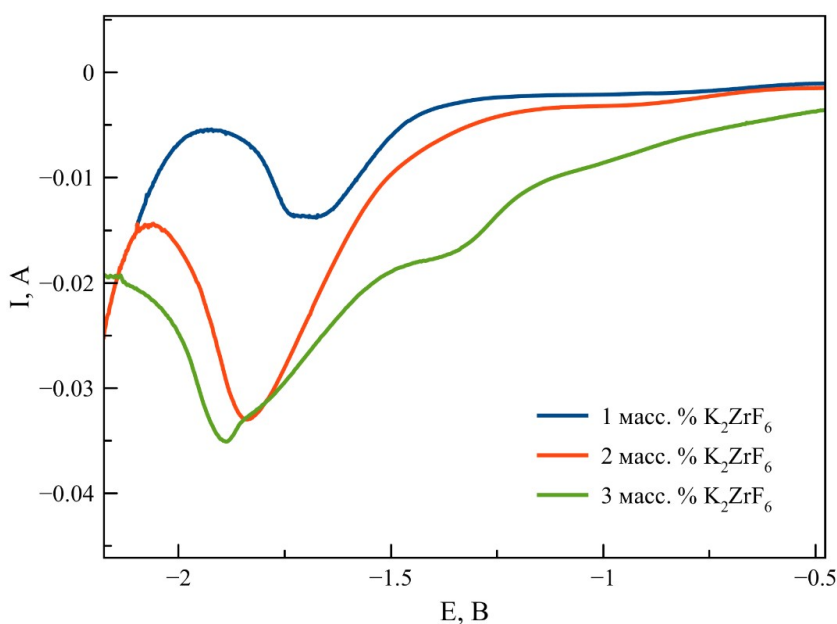


Рисунок 7 - ДИВА, зарегистрированные в расплаве на основе NaCl–2CsCl с различной концентрацией K_2ZrF_6

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114.8>

Примечание: $T = 550$ °C

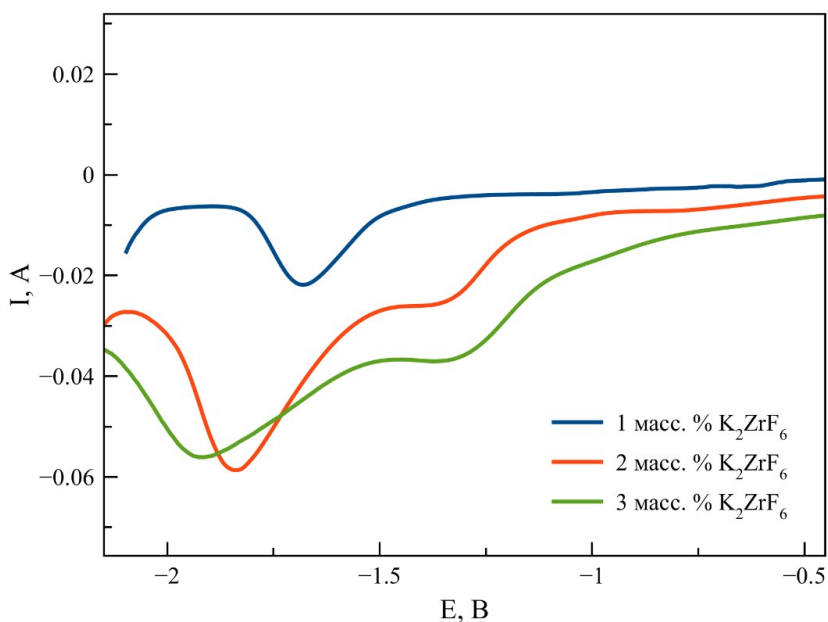


Рисунок 8 - КВВА, зарегистрированные в расплаве на основе NaCl–2CsCl с различной концентрацией K_2ZrF_6
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114.9>

Примечание: $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$

На заключительном этапе данной работы было рассмотрено влияние среднего радиуса катиона соли-растворителя на электрохимическое поведение циркония в хлоридных расплавах. В данной серии экспериментов были зарегистрированы циклические вольтамперограммы в расплавах на основе эвтектических смесей LiCl–KCl и NaCl–2CsCl и эквимольной смеси NaCl–KCl, с добавкой циркония в виде K_2ZrF_6 при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 9).

Таблица 2 - Влияние концентрации фтороцирконата калия на Значения потенциала процессов восстановления в расплавах на основе эвтектической смеси NaCl–2CsCl

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114.10>

C (K_2ZrF_6), масс. %	E_p по ЦВА, В	E_p по ДИВА, В	E_p по КВВА, В
1	-1,82	-1,69	-1,68
2	-1,92	-1,83	-1,84
3	-1,99	-1,89	-1,92

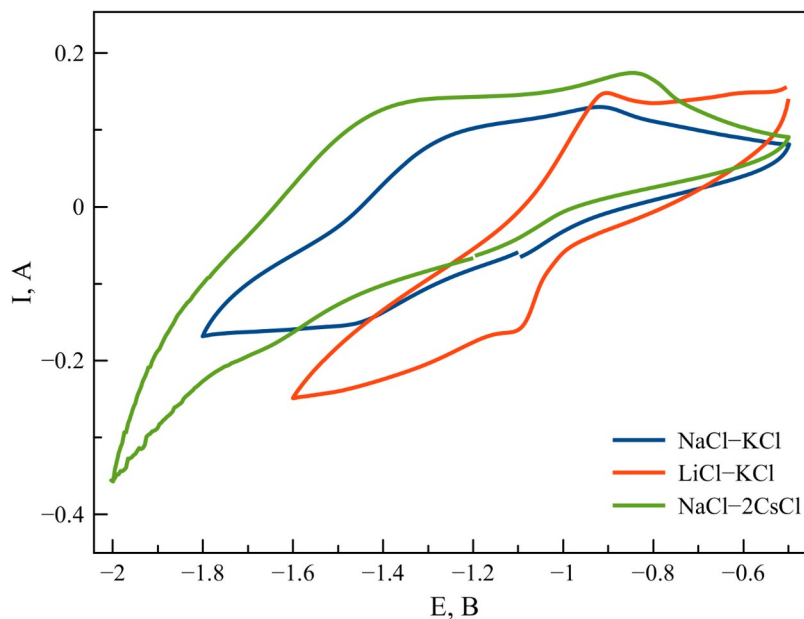


Рисунок 9 - ЦВА, зарегистрированные в хлоридных расплавах, содержащих фтороцирконат калия при 750 °С
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114.11>

Примечание: скорость развертки потенциала 60 мВ/с

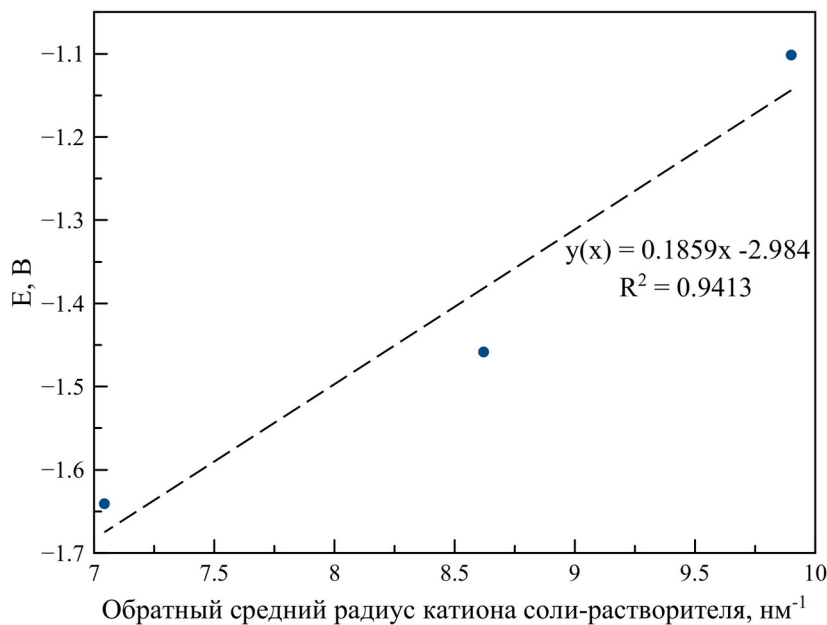


Рисунок 10 - Зависимость значения максимума потенциала пика, соответствующего процессу восстановления Zr(IV)/Zr(0), от обратного среднего радиуса катиона соли-растворителя при 750 °С
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114.12>

Из таблицы 3 и рисунка 10 видно, что увеличение среднего радиуса катиона соли-растворителя приводит к смещению потенциала процесса восстановления Zr(IV)/Zr(0) в область отрицательных значений. Это свидетельствует об увеличении устойчивости комплексных ионов циркония при переходе от расплава LiCl-KCl к NaCl-CsCl.

Таблица 3 - Радиусы ионов щелочных металлов по Гольдшмиту и значения E_p для процессов восстановления Zr(IV)/Zr(0) в различных хлоридных расплавах при температуре 750 °CDOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.114.13>

Ион	Радиус* катиона по Гольдшмиту, нм	Обратный радиус, нм ⁻¹	E_p , В
Индивидуальные соли			
LiCl	0,078	12,82	–
NaCl	0,098	10,20	–
KCl	0,133	7,52	–
CsCl	0,165	6,06	–
Эвтектические смеси			
LiCl–KCl	0,101	9,89	–1,1015
NaCl–KCl	0,116	8,66	–1,4584
NaCl–CsCl	0,142	7,03	–1,6408

Примечание: средний радиус катиона для эвтектических смесей

Заключение

В ходе работы было оценено влияние добавки фторид-ионов на электрохимическое поведение циркония в хлоридных расплавах. Установлено, что введение ионов циркония в систему в виде гексафтороцирконата калия приводит к значительному смещению потенциала восстановления циркония в отрицательную область.

Исследовано влияние температуры, концентрации и среднего радиуса катиона соли-растворителя на значение потенциала восстановления ионов циркония. При повышении температуры потенциалы восстановления циркония смещаются в область положительных значений. В случае повышения концентрации данные потенциалы смещаются в область отрицательных значений. При увеличении среднего радиуса катиона соли-растворителя происходит смещения потенциалов восстановления в область отрицательных значений.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы на английском языке / References in English

- Li S. Review. Preparation of Zirconium Metal by Electrolysis / S. Li, Y. Che, Y. Shu [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. — 2021. — Vol. 168. — № 6. — P. 062508.
- Park J. Cyclic Voltammetry on Zirconium Redox Reactions in LiCl-KCl-ZrCl₄ at 500°C for Electrorefining Contaminated Zircaloy-4 Cladding / J. Park, S. Choi, S. Sohn [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. — 2014. — Vol. 161. — № 3. — P. H97–H104.
- Ghosh S. Electrochemical studies on the redox behaviour of zirconium in molten LiCl–KCl eutectic / S. Ghosh, S. Vandarkuzhali, P. Venkatesh [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 2009. — Vol. 627. — № 1-2. — P. 15–27.
- Polyakova L. P. Cathodic processes at electrolysis of chloride and chloride-fluoride melts of zirconium / L. P. Polyakova, P. T. Stangrit // Electrochimica Acta. — 1982. — Vol. 27. — № 11. — P. 1641–1645.
- Chen G. S. Electrochemical studies of zirconium and hafnium in alkali chloride and alkali fluoride-chloride molten salts / G. S. Chen, M. Okido, T. Oki // Journal of Applied Electrochemistry. — 1990. — Vol. 20. — P. 77–84.
- Basile F. Electrochemical reduction of ZrCl₄ in molten NaCl, CsCl and KCl-LiCl and chemical reactions coupled to the electrodeposition of zirconium / F. Basile, E. Chassaing, G. Lorthoir // Journal of Applied Electrochemistry. — 1981. — Vol. 11. — P. 645–651.
- Sakamura Y. Zirconium behavior in molten LiCl-KCl eutectic / Y. Sakamura // Journal of The Electrochemical Society. — 2004. — Vol. 151. — P. 187.
- Chen Z. Electrochemical reduction of Zr(IV) in the LiCl-KCl molten salt / Z. Chen, M. L. Zhang, W. Han [et al.] // Rare Metal Materials and Engineering. — 2009. — № 3. — P. 456–459.
- Yanke W. Electrochemical behavior of zirconium in molten NaCl-KCl-K₂ZrF₆ system / W. Yanke, X. Zhigao, C. Song [et al.] // Rare Metals. — 2011. — Vol. 30. — P. 8–13.
- Takeda O. Zirconium Metal Production by Electrorefining of Zr Oxycarbide / O. Takeda, K. Suda, X. Lu [et al.] // Journal of Sustainable Metallurgy. — 2018. — Vol. 4. — P. 506–515.