

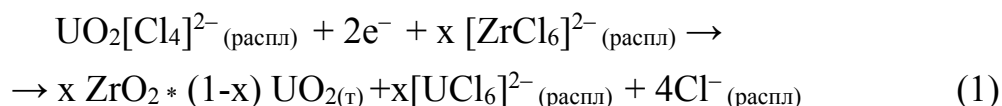
УДК 546.33'131 - 143: 544.642: 546.791'831 – 31

СОВМЕЩЕНИЕ НА ЭЛЕКТРОДЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЙ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И РАСЧЕТНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАТОДНЫХ ОСАДКАХ UO_2-ZrO_2

В.Е. Кротов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: vekro@ihte.uran.ru

При электролизе расплавленной эквимольной смеси $NaCl-KCl$, содержащей добавки UO_2Cl_2 и $ZrCl_4$ были получены катодные осадки UO_2-ZrO_2 [1–3]. Их отличительной особенностью является то, что диоксиды урана и циркония присутствуют в них не в порошкообразном, а в кристаллическом состоянии. Они образуются в поверхностном слое растущего катодного осадка при одновременном осуществлении на электроде электрохимической и химической реакций. Электрохимическая - это реакция восстановления на электроде ионов уранила, UO_2^{2+} , до кристаллического диоксида урана. Химическая – реакция взаимодействия его с ионами циркония (IV), присутствующими в расплавленном электролите. Образование катодных осадков можно представить уравнением (1):



Содержание диоксида циркония в оксидной фазе достигало 98 мол.%. Установленный механизм позволяет связать ее состав с условиями электролиза и составом солевой фазы.

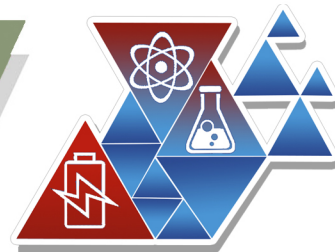
Целью настоящего исследования является получение аналитического выражения для расчета состава катодного осадка UO_2-ZrO_2 при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций и сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей.

Содержание диоксида циркония, $b(ZrO_2)$, в кристаллическом твердом растворе $UO_2 - ZrO_2$ можно рассчитать по уравнению (2):

$$b(ZrO_2) = \frac{v(ZrO_2)}{v(UO_2) + v(ZrO_2)} * 100\%,_{мол\%} \quad (2)$$

где v – количество вещества.

Цирконий попадает в твердый раствор по химической реакции. Массу циркония и, соответственно, количество вещества диоксида циркония можно рассчитать с помощью уравнения Фика, зная время электролиза. Знаменатель в уравнении (2) является суммой количества веществ диоксидов урана и циркония.



Цирконий замещает уран в его диоксиде по химической реакции. При этом количество вещества оксидов на катоде не меняется. Оно равно количеству вещества диоксида урана, который появляется на электроде по электрохимической реакции. Его просто определить с привлечением уравнения Фарадея. В результате получается следующее выражение для расчета содержания ZrO_2 в катодных осадках UO_2 - ZrO_2 и зависимостей их состава от условий процесса (3):

$$b(ZrO_2) = \frac{53,6 \cdot D \cdot \omega(\%) \cdot d(\text{распл}) \cdot S(\text{см}^2) \cdot \tau(\text{с})}{100\% \cdot \delta(\text{см}) \cdot M(\text{Zr}) \cdot I \cdot \tau(\text{ч}) \cdot \eta} \cdot 100\%, \text{ мол}\%, \quad (3)$$

где $D = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ – коэффициент диффузии ионов циркония, ω – их массовая концентрация, $d = 1,7 \text{ г}/\text{см}^3$ – плотность расплава, S – площадь поверхности электрода (использовали среднее значение, равное половине суммы площадей боковой поверхности цилиндрического электрода до и после электролиза), τ (с, ч) – длительность электролиза, $\delta = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ – толщина диффузионного слоя электролита, $M = 91 \text{ г}/\text{моль}$ – молярная масса циркония, I – сила тока, $\eta = I$ – выход по току диоксида урана.

Рассчитанные по этому уравнению зависимости содержания диоксида циркония сопоставили с экспериментальными данными. В него входит ряд величин, точные значения которых не известны. В этом случае физико-химические свойства расплавленного электролита полагали равными аналогичным величинам для расплавленной эквимольной смеси $NaCl - KCl$, а также для этого электролита с добавками $ZrCl_4$ либо UO_2Cl_2 .

Установлено качественное совпадение формы зависимостей, а в некоторых случаях, и количественное содержания ZrO_2 в оксидной фазе от условий процесса. На рис. 1 – 3, в качестве примера, показано влияние некоторых параметров на содержание диоксида циркония в катодных осадках $UO_2 - ZrO_2$. Результаты расчетов приведены на рисунках сплошными линиями.

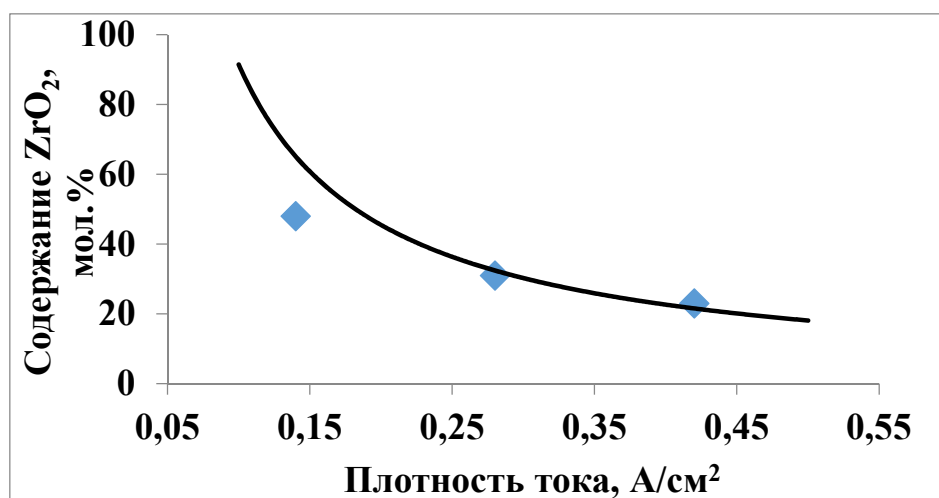
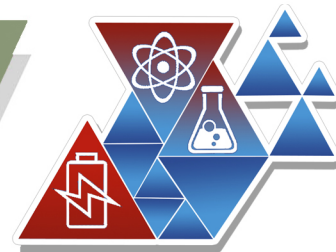


Рисунок 1. Влияние плотности тока на содержание ZrO_2 в катодных осадках $UO_2 - ZrO_2$



Расплав NaCl-KCl-UO₂Cl₂-ZrCl₄, (Zr IV – 1,2 мас. %), 750 °С, τ – 5 час.

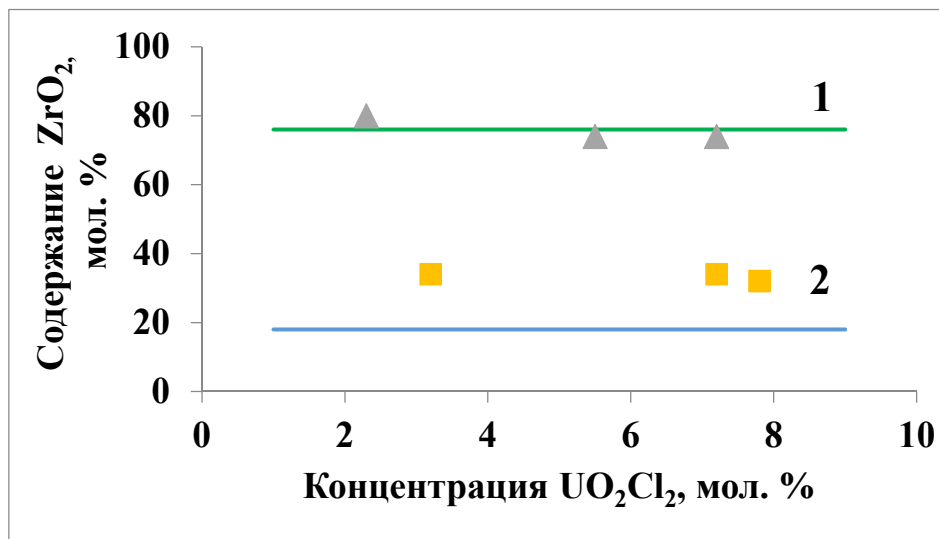


Рисунок 2. Влияние концентрации UO₂Cl₂ в расплаве NaCl-KCl-UO₂Cl₂-ZrCl₄ на содержание ZrO₂ в катодных осадках UO₂ - ZrO₂.

1 - 700 °С, 0,08 А/см², 8,3 час, Zr (IV) – 1,0 масс.%;
 2 - 750 °С, 0,63 А/см², 1,0 час, Zr (IV) – 1,4 масс.%

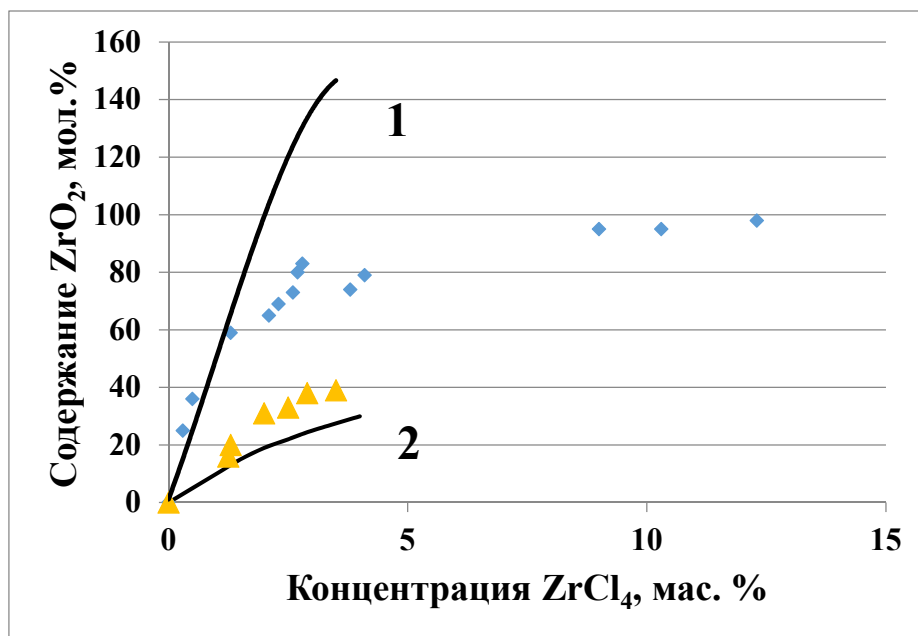
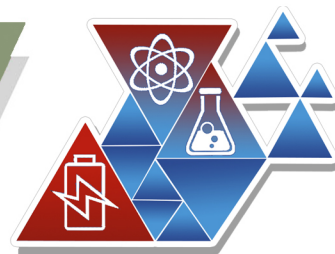


Рисунок 3. Влияние концентрации ZrCl₄ в расплаве NaCl-KCl-UO₂Cl₂-ZrCl₄ на содержание ZrO₂ в катодных осадках UO₂ - ZrO₂.

1 – 750 °С, 0,08 А/см², 8,3 ч;
 2 – 700 °С, 0,28 А/см², 2,3 ч.



Расхождение расчетных и экспериментальных значений объяснено улетучиванием $ZrCl_4$ из расплава при электролизе, что не учитывалось при выводе уравнения (3). Не исключено, что оно связано также с использованием в расчетах оценочных значений ряда, входящих в него величин.

Список литературы

1. *Кротов В.Е.* // Расплавы, 2011. 2. С. 40–48.
2. *Krotov V.Ye.* // *Electrochim. Acta.* 2014. V.115. P. 28–30.
3. *Krotov V.Ye., Filatov Ye.S.* *Electrochim. Acta.* 2014. V. 116. P. 484–489.