



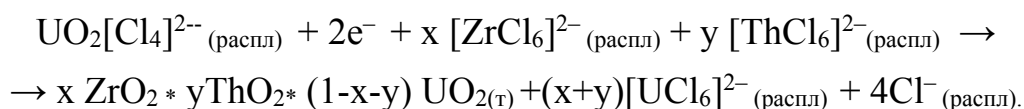
УДК 546.33'131 - 143: 544.642: 546.791'831'841 - 31

СОВМЕЩЕНИЕ НА ЭЛЕКТРОДЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ UO_2 - ThO_2 - ZrO_2

В.Е. Кротов

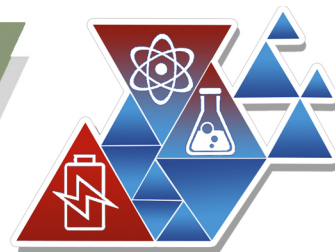
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: vekro@ihte.uran.ru

Известны, и хорошо изучены электрохимические реакции, которые сопровождаются предшествующими или последующими химическими взаимодействиями. Появились публикации и об электрохимических реакциях, когда химические реакции протекают на электроде совместно с ними [1-3]. Сведения о них ограничены. Ранее таким способом при электролизе расплавленной эквимольной смеси $NaCl$ - KCl , содержащей добавки UO_2Cl_2 и $ZrCl_4$, синтезированы кристаллические катодные осадки UO_2 - ZrO_2 . Концентрация диоксида циркония в них изменялась в широких пределах, и достигала 98 мол.% [3]. Отличительной особенностью системы является то, что оксиды урана и циркония присутствуют в катодном продукте не в порошкообразном, а в кристаллическом состоянии. Механизм синтеза включает две реакции, которые одновременно идут на катоде [2]. Одна из них - реакция электрохимического восстановления ионов уранила UO_2^{2+} до кристаллического диоксида урана. Другая – химическая реакция взаимодействия его с присутствующими в расплаве ионами циркония. С помощью подобной электрохимической реакции представляется возможным синтезировать кристаллическую систему UO_2 - ThO_2 - ZrO_2 , которая может быть использована в реакторах как ядерное горючее. В литературе отсутствует информация о получении кристаллической формы такого соединения. Процесс можно представить следующим уравнением реакции:



Ее отличием от реакции синтеза кристаллической системы UO_2 - ZrO_2 является, что на катоде одновременно с электрохимической будут протекать не одна, а две химические реакции.

Целью исследования является экспериментальная проверка электролитического способа получения кристаллического твердого раствора UO_2 - ThO_2 - ZrO_2 при одновременном протекании на катоде электрохимической и двух химических реакций, получение новых данных об особенностях таких электрохимических реакциях, в том числе установление взаимного влияния двух химических реакций и влияния их на состав катодного продукта.



Катодные осадки синтезировали в гальваностатических условиях при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в расплаве (мол.%): NaCl - KCl - $\text{UO}_2\text{Cl}_2(4,5)$ - $\text{ThCl}_4(1,2)$ - $\text{ZrCl}_4(0,3)$. На получение осадков расходовали одинаковое количество электричества, равное $0,25\text{ А}\cdot\text{ч}$. Экспериментальные результаты приведены на рисунке, где представлена зависимость состава катодных осадков от плотности тока электролиза.

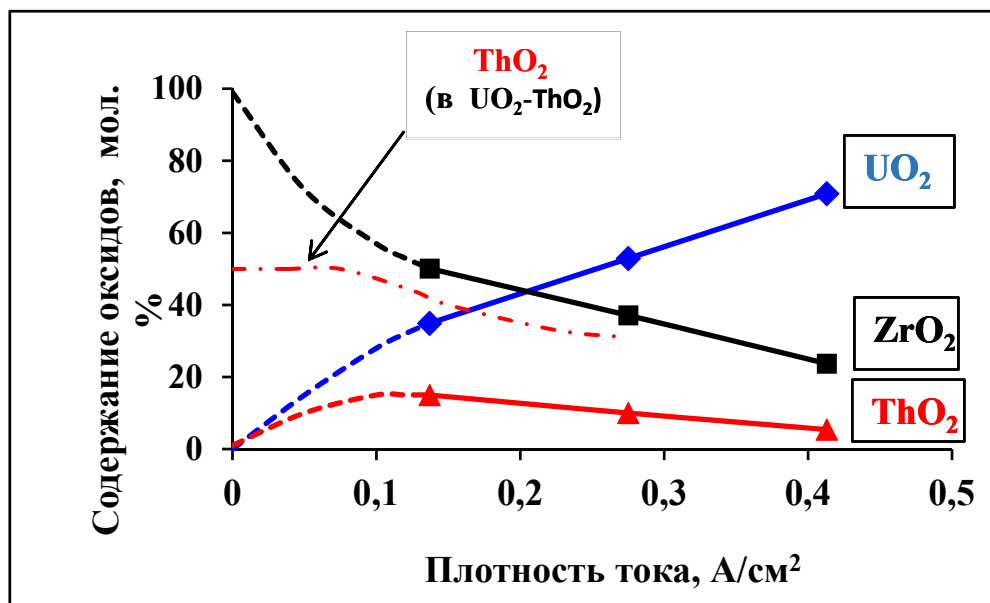
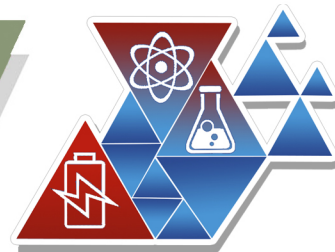


Рисунок 1. Влияние плотности тока электролиза на среднее содержание оксидов U, Th и Zr в катодных осадках UO_2 - ThO_2 - ZrO_2 .
 Расплав (мол.%): NaCl - KCl - $\text{UO}_2\text{Cl}_2(4,5)$ - $\text{ThCl}_4(1,2)$ - $\text{ZrCl}_4(0,3)$, $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Интервал $(0,14 - 0,42)\text{ А}/\text{см}^2$. Установлено линейное изменение содержания оксидов. С увеличением плотности тока электролиза в катодном осадке уменьшались концентрации оксидов тория и циркония, и возрастало содержание диоксида урана. При постоянстве количества электричества можно считать неизменными массу и количество диоксида урана, согласно закону Фарадея, если принять постоянным выход по току диоксида урана. Цирконий и торий попадают в катодный осадок по химической реакции, скорость которой подчиняется закону Фика, и не зависит от плотности тока. Массы этих элементов и, соответственно, количество вещества их оксидов определяются временем электролиза. В условиях опытов оно обратно пропорционально плотности тока. При ее возрастании длительность электролиза уменьшается, и должно снижаться количество вещества тория и циркония их диоксидов. Следовательно, в катодном осадке должны уменьшиться концентрации ZrO_2 и ThO_2 и увеличиться доля UO_2 при возрастании плотности тока.

Содержание ThO_2 оказалось меньше, чем ZrO_2 , несмотря на то, что концентрация его ионов в электролите была больше, чем ионов циркония. Оно было



также меньше концентрации ThO_2 в катодных осадках $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$, полученных в тех же условиях в электролите без ZrCl_4 (жирная пунктирная линия на рис). Следовательно, добавление ZrCl_4 в электролит $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2 - \text{ThCl}_4$ снижает содержание ThO_2 в оксидной фазе. Влияние тетрахлорида циркония можно объяснить разными значениями константы равновесия реакций обмена диоксида урана с ионами циркония и тория. Их величины в солевом расплаве для реакций с ThCl_4 и ZrCl_4 при 750°C равны 3 и 170 соответственно. Поэтому следует ожидать, что в расплавленной фазе концентрация ионов урана (IV) - общего продукта этих обменных реакций – будет выше примерно в 60 раз при взаимодействии UO_2 с ионами циркония. Вследствие этого равновесие реакции с ионами тория должно сместиться влево, в результате чего снижается содержание ThO_2 в катодном осадке $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-ZrO}_2$.

Интервал ($0 - 0.14$) A/cm^2 . Иную форму имеют зависимости в этой области значений плотности тока. В ней существенно возрастает практически до 100 % концентрация ZrO_2 в оксидной фазе. Соответственно, резко увеличивается концентрация ионов урана U(IV) в солевой фазе в результате реакции ZrCl_4 с диоксидом урана, что максимально смещает влево равновесие его химической реакции с ионами тория. И при плотностях тока ниже $0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$ в направлении к нулевому значению это приводит к уменьшению содержания ThO_2 в катодных осадках, а зависимость становится экстремальной. Таким образом, добавление ZrCl_4 в электролит $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2 - \text{ThCl}_4$ снизило содержание ThO_2 в катодном продукте $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-ZrO}_2$, и изменило на экстремальную его зависимость от плотности тока электролиза.

В результате исследования получены впервые кристаллические катодные осадки $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-ZrO}_2$. Их синтезировали при одновременном протекании на катоде электрохимической и двух химических реакций. Установлено влияние плотности тока электролиза на их состав. Показано, что во всех случаях концентрация ZrO_2 была выше, чем ThO_2 . Объяснено влияние одной из химических реакций на содержание ThO_2 в оксидной фазе. Рентгенофазовым анализом в осадках выявлены две кубические фазы.

Список литературы

1. Кротов В.Е. // Расплавы, 2011. Т. 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.