

ЭЛЕКТРОХИМИЯ КЮРИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

А. Г. Осипенко, А. А. Маершин, М. В. Кормилицын,
В. В. Смоленский, А. В. Новоселова***,

*ОАО «ГНЦ Научно-исследовательский институт атомных реакторов»,
Дмитровград, Россия

**Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, smolenski@etel.ru

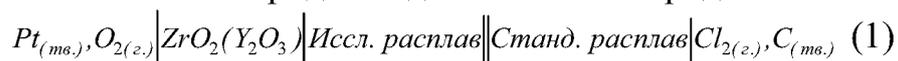
Расплавленные соли и особенно расплавленные хлориды щелочных металлов являются удобной средой для растворения и получения металлов. Существование широкого спектра индивидуальных солей и их смесей разного катионного и анионного составов дает реальную возможность их использования для решения конкретных радиохимических задач.

Концепция разделения и трансмутации (P&T) основана на возможности эффективного разделения актинидов и лантаноидов. Для успешной реализации данной проблемы необходимы фундаментальные знания электрохимических и термодинамических свойств актинидов и лантаноидов в солевых расплавах.

Изотопы юрия, содержащиеся в облученном ядерном топливе, имеют большое тепловыделение и длительный период полураспада, поэтому их необходимо отделять от высокоактивных отходов и подвергать трансмутации.

Цель настоящих исследований состояла в изучении электрохимических и термодинамических свойств оксидных и бескислородных соединений юрия в расплавленных хлоридах щелочных металлов.

Растворимость оксидов юрия разного состава в солевых расплавах определяли методом потенциометрического титрования в гальванической ячейке (1) с использованием кислородного датчика и кислородного насоса.



Электрохимические и термодинамические свойства юрия изучали нестационарными электрохимическими методами с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302 (Eco Chemie) с программным обеспечением (версия 4.9.006).

Установлено, что в расплавах при взаимодействии ионов юрия с анионами кислорода протекают следующие реакции:



Рассчитанные из экспериментальных данных константы равновесия реакций диссоциации растворимого и нерастворимого оксихлорида и оксида юрия приведены в табл. 1.

Экспериментальные константы диссоциации CmO^+ , CmOCl и Cm_2O_3
в хлоридных расплавах при различных температурах

Растворитель	Температура, К	$\text{pK}(\text{CmO}^+)$	$\text{pK}(\text{CmOCl})$	$\text{pK}(\text{Cm}_2\text{O}_3)$
3LiCl-2KCl	723	$2,5 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$	$15,5 \pm 0,5$
	823	$2,4 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,5$
	923	$0,83 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,5$
NaCl-KCl	1023	$2,6 \pm 0,2$	$5,9 \pm 0,2$	$12,9 \pm 0,4$
	1073	$2,4 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,2$	$12,6 \pm 0,4$
	1123	$1,3 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,2$	$12,1 \pm 0,4$
NaCl-2CsCl	829	$4,2 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,2$	$20,1 \pm 0,3$
	923	$3,4 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,2$	$18,5 \pm 0,3$
	1023	$3,7 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,2$	$16,8 \pm 0,3$

На рис. 1 представлена E-pO-T диаграмма соединений юрия в расплавленной эвтектике NaCl-2CsCl в области температур 829–1023 К, выполненная в формате 3D, которая показывает области устойчивого существования соединений юрия в исследуемой системе.

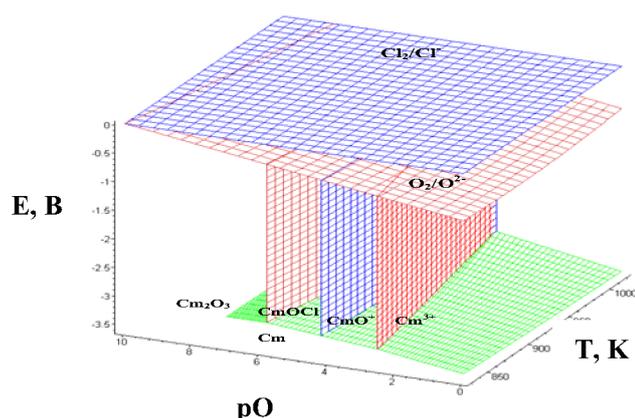
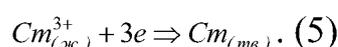


Рис. 1. Диаграмма E-pO-T соединений юрия в расплавленной эвтектике NaCl-2CsCl в области температур 829–1023 К при расчетной концентрации $[\text{Cm}^{3+}] = 1$ моль/кг

Механизм восстановления окислительно-восстановительной системы Cm(III)/Cm(0) изучали, анализируя полученные циклические вольтамперограммы при разных скоростях сканирования (рис. 2). Было установлено, что при скоростях сканирования $< 0,1$ В/с процесс обратим и контролируется скоростью массопереноса, а при скоростях сканирования $> 0,1$ В/с – необратим и контролируется скоростью переноса заряда. Используя известные диагностические критерии, установлено, что исследуемая реакция протекает по следующему механизму:



Коэффициенты диффузии ионов Cm(III) рассчитывали по уравнению Берзинса – Делахейя для случая обратимого процесса с выделением твердого продукта. Найдено, что полученная эмпирическая зависимость описывается уравнением Аррениуса. Результаты исследований сведены в табл. 2.

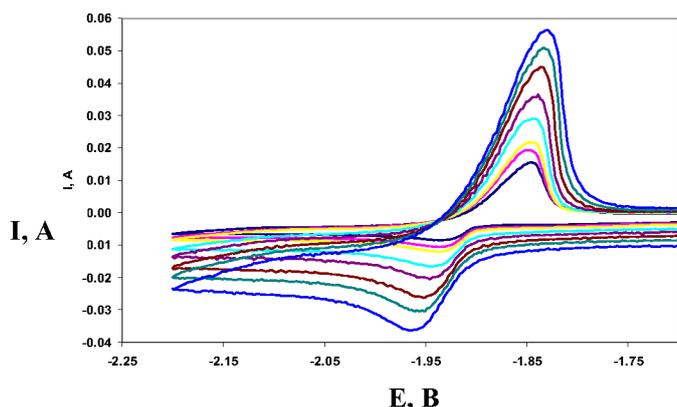


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl-CmCl₃ при 723 К, полученные для разных скоростей сканирования от 0,05 до 1,0 В/с

Таблица 2

Коэффициенты диффузии ионов Cm(III) в расплавленных хлоридах щелочных металлов при разных температурах

Растворитель	Температура, К	$D \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	$-E_A, \text{ кДж/моль}$
3LiCl-2KCl	723	$9,27 \cdot 10^{-6}$	28,2
	823	$1,62 \cdot 10^{-5}$	
	923	$2,57 \cdot 10^{-5}$	
NaCl-2CsCl	873	$6,97 \cdot 10^{-6}$	44,5
	973	$1,33 \cdot 10^{-5}$	
	1023	$2,49 \cdot 10^{-5}$	

Условный стандартный электродный потенциал системы Cm(III)/Cm(0) рассчитывали, используя результаты, полученные хронопотенциометрическим методом. Термодинамические характеристики системы Cm(III)/Cm(0) представлены в табл. 3.

Таблица 3

Основные термодинамические характеристики кюрия в расплавленных хлоридах щелочных металлов при 973 К

Термодинамические свойства	3LiCl-2KCl	NaCl-KCl	NaCl-2CsCl
$E^*, \text{ В}$	- 2,752	- 2,779	- 2,880
$\Delta G^*, \text{ кДж/моль}$	- 773,4	- 781,7	- 817,1
$\Delta H^*, \text{ кДж/моль}$	- 950,5	- 1085,3	- 986,4
$\Delta S^*, \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$	0,182	0,312	0,174

Таким образом, получены фундаментальные данные о влиянии ионного потенциала растворителя на электрохимические и термодинамические свойства соединений кюрия. Выполнена оценка возможности пироэлектрохимического выделения кюрия из солевых расплавов.