

Исследование равновесия между металлическим плутонием и его ионами в хлоридных расплавах

В. И. СИЛИН, О. В. СКИБА, М. В. СМИРНОВ,
Г. Н. ЯКОВЛЕВ, Е. А. ПРИХОДЬКО

УДК 541.134:546.799.4

Изучение равновесия между металлом и его ионами в расплавах солей дает наиболее полную информацию как о термодинамике процессов образования соответствующих соединений, так и о начальных потенциалах катодного восстановления и анодного окисления металлов. Эти сведения особенно необходимы для осуществления электрохимического разделения компонентов, имеющих близкие потенциалы выделения. Значительный интерес представляет изучение этих характеристик для актинидных элементов, из которых наиболее подробно исследованы уран и торий [1—4]. Сведения по плутонию ограничиваются двумя работами Бенца [5, 6], посвященными изучению равновесия в системе $\text{Pu} - \text{PuCl}_3$ в расплавах NaCl и KCl при содержании трихлорида плутония от 0,6 до 0,8 мольных долей. Эта область концентраций не представляет большого практического интереса, так как вследствие относительно высокой летучести PuCl_3 и взаимодействия его с кон-

струкционными материалами электролиз обычно проводят из более разбавленных электролитов [7]. Отсутствие данных о коэффициентах активности ионов плутония в расплавленных хлоридах щелочных металлов не позволяет использовать результаты Бенца применительно к области низких концентраций.

В настоящей работе исследовалось равновесие между металлическим плутонием и его ионами в разбавленных солевых электролитах.

Экспериментальная часть

Были проведены измерения равновесных э. д. с. гальванической ячейки, одним из электродов которой являлся металлический плутоний в расплаве, содержащем его ионы, а другим — хлорный, служивший электродом сравнения. Прибор для исследований (рис. 1) представлял собой кварцевую пробирку, герметично закрытую резиновой пробкой, в которой крепились токоподводы к металлическому плутонию и вспомогательному катоду, а также чехлы электрода сравнения и термопары. В пробирку вставляли тигель из нитрида бора с расплавом $\text{NaCl} + 5\% \text{ AgCl}$, служившим католитом при растворении плутония, и тигель из окиси бериллия с исследуемым электролитом. Как показали предварительные опыты, окись бериллия является наиболее подходящим керамическим материалом при работе с хлористыми солями плутония, так как обладает небольшой сорбционной емкостью и индифферентна к металлу. Для обеспечения надежного контакта с токоподводом металлический плутоний помещался в капсулу из BeO и удерживался в виде капли, внутрь которой вставлялась tantalовая пластинка, скрепленная с молибденовой проволокой. По имеющимся в литературе данным, в исследуемом температурном интервале ($710 - 870^\circ \text{C}$) не наблюдается заметного взаимодействия плутония с tantalом [8].

Растворители (NaCl и эквимольная смесь $\text{NaCl} - \text{KCl}$) готовились из солей марки х. ч., которые предварительно перекристаллизовывались, сплавлялись и сушились путем пропускания через расплав сначала сухого хлористого водорода, а затем аргона. Для более полной дегазации расплавы выдерживались под

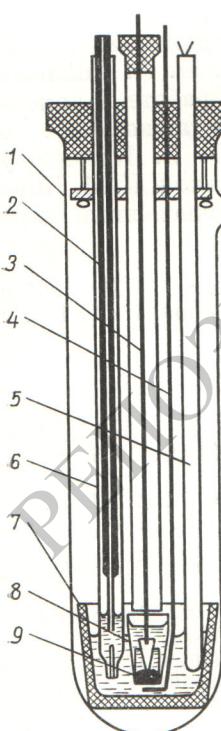


Рис. 1. Прибор для измерений:
1 — кварцевая пробирка; 2 — угольный токоподвод к хлорному электроду сравнения; 3 — молибденовый токоподвод к металлу с наконечником из tantalа; 4 — вспомогательный катод (подвеска тигеля); 5 — чехол термопары; 6 — кварцевый чехол электрода сравнения с диафрагмой; 7 — тигель из нитрида бора с расплавом $\text{NaCl} + 5\% \text{ AgCl}$; 8 — тигель из BeO с исследуемым электролитом; 9 — капля жидкого плутония.

разрежением в течение нескольких часов. Плутоний вводили в расплав путем анодного растворения при плотностях тока $< 5 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$. При этом на вспомогательном катоде осаждалось серебро, препятствующее выделению из расплава щелочного металла, разъедающего кварц. Количество плутония, перешедшего в электролит, контролировалось по пропущенному току и путем радиометрического анализа проб расплава.

Особое внимание обращалось на чистоту инертного газа, так как даже незначительное содержание кислорода в газовом пространстве над расплавом сильно уменьшало величину измеряемой э. д. с. Для очистки аргона от следов кислорода была собрана специальная установка с циркуляцией газа над разогретым до 700—800° С губчатым титаном. Кроме того, для дополнительной очистки аргона в пробирку помещался геттер из металлического урана.

Собранный ячейку сначала вакуумировали в течение 30 мин, затем помещали в массивный металлический блок, служивший термостатом и магнитным экраном, и нагревали под разрежением до 300° С. После этого ячейку промывали и заполняли аргоном; температуру поднимали до заданного значения. Небольшое избыточное давление инертного газа сохранялось в течение всего опыта.

Измерения проводились высокоменным потенциометром Р-304 с гальванометром М195/3 в качестве нуль-инструмента, имеющим цену деления $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ а/деление}$. Точность измерений составляла $\pm 1 \text{ мв}$. За достоверные значения э. д. с. принимались такие, которые в пределах точности оставались неизменными в течение 20—30 мин. Постоянство температуры обеспечивалось электронным регулирующим потенциометром ПСР1-03 в комплекте с хромель-алюмелевой термопарой. Внутри пробирки температура измерялась Pt—Pt—Rh термопарой, включенной в цепь потенциометра Р-304; точность измерений составляла $\pm 1^\circ \text{ С}$. За время одного опыта изучалась зависимость потенциала электрода от содержания плутония в электролите при постоянной температуре.

В интервале концентраций плутония 0,6—11,9 вес. % были сняты изотермы при температурах 710, 754, 834° С в расплаве NaCl—KCl и при 810, 840, 870° С в расплаве NaCl.

Обсуждение полученных результатов

Равновесные потенциалы плутония в расплавах NaCl и NaCl—KCl. На рис. 2 представ-

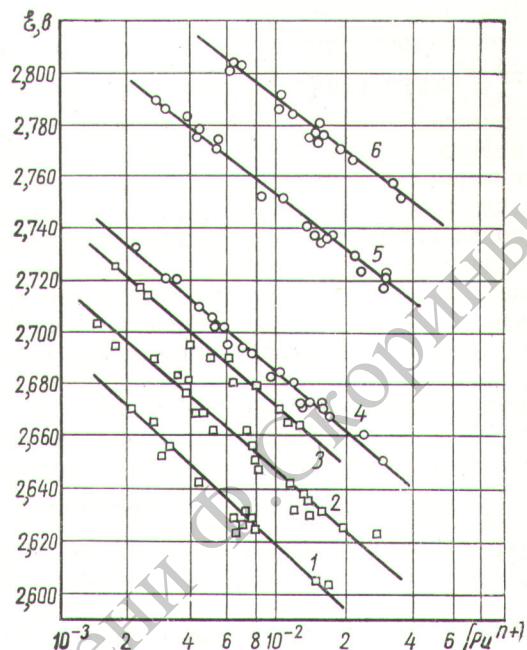


Рис. 2. Изотермы э. д. с.

В расплаве NaCl: 1 — 870° С; 2 — 840° С; 3 — 810° С. В расплаве NaCl—KCl: 4 — 834° С; 5 — 754° С; 6 — 710° С.

лены изотермы э. д. с. гальванических элементов: $\text{Pu(ж.)} | \text{PuCl}_3, \text{NaCl} (\text{распл.}) || \text{NaCl} (\text{распл.}) | \text{Cl}_2 (\text{г.}), \text{C} (\text{т.})$ и $\text{Pu(ж.)} | \text{PuCl}_3, \text{NaCl—KCl} (\text{распл.}) || \text{NaCl—KCl} (\text{распл.}) | \text{Cl}_2 (\text{г.}), \text{C} (\text{т.})$. Экспериментальные точки укладываются в пределах ошибки измерений на прямые, для которых способом наименьших квадратов были найдены следующие эмпирические уравнения:

в расплаве NaCl

$$\mathcal{E}_1 = 2,530 - 7,13 \cdot 10^{-2} \lg [\text{Pu}^{n+}] \pm 0,003 \text{ в}$$

при 810° С,

$$\mathcal{E}_2 = 2,500 - 7,29 \cdot 10^{-2} \lg [\text{Pu}^{n+}] \pm 0,004 \text{ в}$$

при 840° С,

$$\mathcal{E}_3 = 2,470 - 7,41 \cdot 10^{-2} \lg [\text{Pu}^{n+}] \pm 0,003 \text{ в}$$

при 870° С;

в расплаве NaCl—KCl

$$\mathcal{E}_4 = 2,658 - 6,54 \cdot 10^{-2} \lg [\text{Pu}^{n+}] \pm 0,002 \text{ в}$$

при 710° С,

$$\mathcal{E}_5 = 2,615 - 6,86 \cdot 10^{-2} \lg [\text{Pu}^{n+}] \pm 0,002 \text{ в}$$

при 754° С,

$$\mathcal{E}_6 = 2,541 - 7,21 \cdot 10^{-2} \lg [\text{Pu}^{n+}] \pm 0,002 \text{ в}$$

при 834° С.

Предлогарифмические коэффициенты в этих уравнениях близки по величине к значению $\frac{2,3 RT}{nF}$ в уравнении Нернста при соответствующих температурах и $n = 3$. Следовательно, в расплавах NaCl и NaCl — KCl в исследованных интервалах концентраций в равновесии с металлическим плутонием находятся трехвалентные ионы. Линейный ход изотерм, построенных по отношению к логарифму мольно-долевых концентраций плутония, свидетельствует о том, что в расплавах с концентрацией $[Pu^{3+}] < 4 \cdot 10^{-2}$ изменение коэффициента активности $f_{(Pu^{3+})}$, стремящегося к постоянной величине при бесконечном разбавлении, становится настолько незначительным, что в пределах ошибки измерений ($\pm 0,003 \text{ в}$) произведение $\frac{2,3 RT}{3F} \lg f_{(Pu^{3+})}$ можно считать постоянным. Тогда термодинамическое уравнение для концентрационной зависимости равновесного потенциала

$$E = E_{Pu/Pu^{3+}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln f_{(Pu^{3+})} + \frac{RT}{3F} \ln [Pu^{3+}]$$

примет вид

$$E = E_{Pu/Pu^{3+}}^* + \frac{RT}{3F} \ln [Pu^{3+}].$$

Здесь $E_{Pu/Pu^{3+}}^*$ — кажущийся или условный стандартный потенциал Pu/Pu³⁺ в данной солевой среде:

$$E_{Pu/Pu^{3+}}^* = E_{Pu/Pu^{3+}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln f_{(Pu^{3+})},$$

где $E_{Pu/Pu^{3+}}^0$ — напряжение разложения чистого жидкого трихлорида плутония, если потенциалы измеряются по отношению к хлорному электроду сравнения.

Измеряемая величина э.д.с. включает наряду с электрохимической разностью потенциалов обратную ей по знаку термо-э. д. с. между молибденовыми и угольными токоподводами с электродами ячейки [9]. Исключив эту величину, получим выражения для изотерм равновесных потенциалов плутония по отношению к хлорному электроду сравнения:

в расплаве NaCl

$$E_1 = -2,541 + 7,13 \cdot 10^{-2} \lg [Pu^{3+}] \pm 0,004 \text{ в}$$

при 810°C ,

$$E_2 = -2,511 + 7,29 \cdot 10^{-2} \lg [Pu^{3+}] \pm 0,005 \text{ в}$$

при 840°C ,

$$E_3 = -2,482 + 7,41 \cdot 10^{-2} \lg [Pu^{3+}] \pm 0,004 \text{ в}$$

при 870°C ;

в расплаве NaCl — KCl

$$E_4 = -2,667 + 6,54 \cdot 10^{-2} \lg [Pu^{3+}] \pm 0,003 \text{ в}$$

при 710°C ,

$$E_5 = -2,625 + 6,86 \cdot 10^{-2} \lg [Pu^{3+}] \pm 0,003 \text{ в}$$

при 754°C ,

$$E_6 = -2,552 + 7,21 \cdot 10^{-2} \lg [Pu^{3+}] \pm 0,003 \text{ в}$$

при 834°C .

В пределах ошибок измерений первые члены этих уравнений являются значениями кажущегося или условного стандартного потенциала в указанной солевой среде при данной температуре.

На рис. 3 представлен график их зависимости от абсолютной температуры. Точки лежат на прямых, которым соответствуют уравнения в расплаве NaCl

$$E_{Pu/Pu^{3+}}^* = -3,605 + 9,83 \cdot 10^{-4} T \text{ в};$$

в расплаве NaCl — KCl

$$E_{Pu/Pu^{3+}}^* = -3,577 + 9,26 \cdot 10^{-4} T \text{ в}.$$

Таким образом, в расплавах, содержащих менее 5 мол.-% плутония, концентрационная и температурная зависимости равновесного потенциала по отношению к хлорному электро-

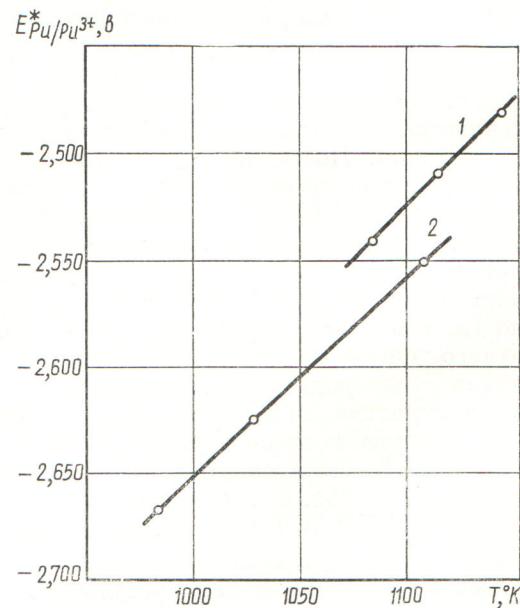


Рис. 3. Температурная зависимость кажущегося или условного стандартного потенциала в расплавах NaCl и NaCl — KCl (кривые 1 и 2 соответственно).

ду сравнения выражается следующими термодинамическими уравнениями:

в расплаве NaCl

$$E_1 = -3,605 + 9,83 \cdot 10^{-4} T + \\ + 0,661 \cdot 10^{-4} T \lg [\text{Pu}^{3+}] \text{ в};$$

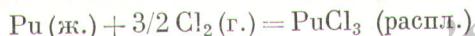
в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl}$

$$E_2 = -3,577 + 9,26 \cdot 10^{-4} T + \\ + 0,661 \cdot 10^{-4} T \lg [\text{Pu}^{3+}] \text{ в}.$$

Из приведенных уравнений видно, что потенциалы плутония при прочих равных условиях зависят от природы соли растворителя. Это обусловлено усилением связи между ионами Pu^{3+} и Cl^- по мере уменьшения поверхностной плотности заряда катиона соли [10, 11].

В проведенных ранее исследованиях [2] были определены равновесные потенциалы урана в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{UCl}_3$. Из сопоставления данных следует, что в аналогичных условиях плутоний имеет более отрицательные потенциалы, чем уран. Разница ($\Delta E \approx 0,3 \text{ в}$) вполне достаточна для осуществления электрохимического разделения урана и плутония, когда они присутствуют в расплаве в форме трехвалентных ионов.

Термодинамика реакции образования из элементов разбавленных растворов PuCl_3 в расплавах NaCl и $\text{NaCl} - \text{KCl}$. Для реакции



изменение энергии Гиббса ΔG^0 находится из выражения

$$\Delta G^0 = 3FE_{\text{Pu}/\text{Pu}^{3+}}^* = 69,186 E_{\text{Pu}/\text{Pu}^{3+}}^* \text{ ккал/моль.}$$

В среде NaCl $\Delta G_1^0 = -249,415 + 68,0 T \text{ ккал/моль}$, а в $\text{NaCl} - \text{KCl}$ $\Delta G_2^0 = -247,478 + 64,1 T \text{ ккал/моль}$. Следовательно, образование разбавленных растворов трихлорида плутония в расплаве NaCl сопровождается выделением 249,4 ккал/моль и изменением энтропии $\Delta S^0 = -68,0 \text{ кал/град.моль}$, а в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl}$ эти величины соответственно равны 247,5 ккал/моль и $-64,1 \text{ кал/град.моль}$.

Имеющиеся в литературе [12] термодинамические данные позволяют оценить изменение энергии Гиббса для реакции образования

из элементов чистого жидкого трихлорида плутония: $\Delta G^0 = -211,0 + 33,9 T \text{ ккал/моль}$. Отсюда стандартная энталпия растворения жидкого PuCl_3 в расплаве NaCl получается равной ΔH^0 (раств.) = $-38,4 \text{ ккал/моль}$, в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl}$ ΔH^0 (раств.) = $-36,5 \text{ ккал/моль}$.

Очевидно, в хлоридных расплавах, содержащих катионы щелочных металлов, образуются прочные комплексные группировки. Действительно, как показал Бенц [13], в системе $\text{PuCl}_3 - \text{KCl}$ имеется конгруэнтноплавящееся при температуре 685°C химическое соединение K_3PuCl_6 . Следовательно, фактически мы имеем дело с растворами комплексных хлоридных соединений в избытке растворителя. Таким образом, отрицательные значения стандартной энтропии растворения (для NaCl ΔS^0 (раств.) = $-34,1 \text{ кал/град.моль}$; для $\text{NaCl} - \text{KCl}$ ΔS^0 (раств.) = $-30,2 \text{ кал/град.моль}$) подтверждают тот факт, что смешение PuCl_3 с растворителем сопровождается химическим взаимодействием компонентов.

Поступила в Редакцию 26/VII 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Flengas. Canad. J. Chem., 39, No. 4 (1961).
2. О. В. Скиба, М. В. Смирнов. «Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР», вып. 2, 3 (1961).
3. М. В. Смирнов, Л. Д. Юшина. «Изв. АН СССР», 2, 251 (1959).
4. R. Sunivasan, S. Flengas. Canad. J. Chem., 42, No. 6 (1964).
5. R. Benz. J. Phys. Chem., 65, 81 (1961).
6. R. Benz, J. Leary. J. Phys. Chem., 65, 1065 (1961).
7. L. Mullins, J. Leary. Industr. and Engng Chem. Process Design, 4, 394 (1965).
8. D. Bowersox, J. Leary. J. Nucl. Materials, 21, 219 (1967).
9. М. В. Смирнов, О. М. Шабанов. «Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР», вып. 8 (1966).
10. М. В. Смирнов, Л. Е. Ивановский. «Ж. физ. хим.», 31, 802 (1957).
11. В. Я. Кудяков, М. И. Смирнов. «Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР», вып. 6, 19 (1965).
12. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. М., Атомиздат, 1965.
13. R. Benz et al. J. Phys. Chem., 63, 1983 (1959).