

УДК 544.6.018

**ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА КАДМИЯ
С РАСПЛАВОМ LiCl–KCl МЕТОДОМ ЭДС****© 2022 г. В. Г. Колясников^а, А. М. Потапов^{а, *}, В. Ю. Шишкин^а,
А. Е. Дедюхин^а, Ю. П. Зайков^а**^а*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия***e-mail: a.potapov_50@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.06.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 21.07.2022 г.

Расплавленная эвтектическая смесь LiCl–KCl является перспективной средой для проведения многих высокотемпературных электрохимических процессов рафинирования, разделения, электрокристаллизации и др. Она обладает низкой температурой плавления, невысокой коррозионной активностью и достаточно широким электрохимическим окном. Последовательность растворения и выделения металлов в электролитах определяется их электрохимическими потенциалами. Объектом исследования являются растворы CdCl₂ в расплавленной эвтектике LiCl–KCl. Хлорид кадмия рассматривается как перспективный агент для хлорирования в расплаве. Цель работы – оценить термодинамические параметры взаимодействия хлорида кадмия с расплавом LiCl–KCl: экспериментально измерить равновесные электродные потенциалы кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl при содержании хлорида кадмия от 0.25 до 20 мол. % в температурном интервале от 450 до 550°C, используя метод э. д. с., рассчитать значения условных стандартных электродных потенциалов кадмия в вышеупомянутой среде и определить температурную зависимость изобарно-изотермического потенциала. Показано, что с увеличением концентрации CdCl₂ и повышением температуры равновесные потенциалы кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl сдвигаются в более положительную область. Получены эмпирические уравнения изотерм электродных потенциалов. По наклону изотерм установлено, что валентность катионов кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl равна двум. Результаты расчета показали, что в интервале температур 450–550°C значения энтальпии и энтропии реакции образования хлорида кадмия в расплаве LiCl–KCl равны: $\Delta H = -382.63$ кДж/моль; $\Delta S = -119.66$ Дж/моль · К. Энергия Гиббса реакции образования хлорида кадмия в расплаве LiCl–KCl возрастает с ростом температуры.

Ключевые слова: равновесные потенциалы, условный стандартный потенциал, метод эдс, хлорид кадмия

DOI: 10.31857/S023501062206007X**ВВЕДЕНИЕ**

Равновесные потенциалы металлов являются важной характеристикой электрохимической системы. Во многих случаях электродные реакции протекают при потенциалах близких к равновесным. В таком случае величины равновесных потенциалов позволяют установить последовательность электроосаждения металлов в катодных процессах, характеристики сплавообразования, в целом контролировать и управлять электрохимическими процессами в высокотемпературных технологиях. Кроме того,

возможно оценить валентное состояние ионов и термодинамические характеристики хлоридов металлов в исследуемой солевой системе.

В настоящее время расплав $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}} + \text{CdCl}_2$ может рассматриваться как среда пирохимического или пироэлектрохимического способа переработки нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Нитридное ОЯТ можно растворить в расплавленной эвтектике $\text{LiCl}-\text{KCl}$, например, анодным растворением [1–3]. В качестве катода предполагается использовать жидкий кадмий. В этом случае для начала катодного процесса в расплав необходимо добавить хлорид какого-либо достаточно электроположительного металла. Хлорид кадмия идеально подходит для этой технологической операции, так как выделившийся кадмий присоединится к катодному металлу, и в расплав, таким образом, не вносятся дополнительные ионы.

Другой способ растворения нитридного ОЯТ называют “мягким” хлорированием (т.е. без использования газообразного Cl_2), он не связан с применением электричества [4–10]. В расплаве $\text{LiCl}-\text{KCl}$ компоненты нитридного ОЯТ непосредственно взаимодействуют с растворенным CdCl_2 .

В обоих случаях для моделирования процессов для разработки технологий необходимо знать равновесный потенциал кадмия в расплаве $\text{LiCl}-\text{KCl}$. Имеющиеся литературные данные ограничены одной работой 1959-го года [11], в которой потенциал измерен при температурах 500–550°C и при концентрациях CdCl_2 от 0.67 до 13.53 мол. %.

Кроме того, в 2012 г. Волкович [12] опубликовал результаты измерений электродных потенциалов Cd^{2+}/Cd в LiCl , RbCl и CsCl в диапазоне температур от 680 до 760°C.

Экстраполируя эти данные на расплав $\text{LiCl}-\text{KCl}$ и на температуру 500°C, можно получить оценки искомых потенциалов. Они отличаются от данных работы [11] на 46–52 мВ.

Имеющиеся в литературных источниках значения электродных потенциалов кадмия в расплавленной эвтектике $\text{LiCl}-\text{KCl}$ лежат в достаточно узких интервалах температур и концентраций.

Целью работы является оценить термодинамические параметры взаимодействия хлорида кадмия с расплавом $\text{LiCl}-\text{KCl}$: экспериментально измерить равновесные электродные потенциалы кадмия в расплавленной эвтектике $\text{LiCl}-\text{KCl}$ при содержании хлорида кадмия от 0.25 до 20 мол. % в температурном интервале от 450 до 550°C, используя метод э. д. с., рассчитать значения условных стандартных потенциалов кадмия в вышеупомянутой среде и определить температурную зависимость изобарно-изотермического потенциала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Для проведения экспериментов использовали эвтектическую смесь 58.8LiCl–41.2KCl (мол. %), приготовленную из порошков хлоридов лития и калия марки “ч. д. а.” в необходимом соотношении. Взвешивание проводили на весах фирмы “СартоГосм” модель – MB210-A. Исходные соли очищали методом зонной плавки [13–15], после чего готовили навеску солей массой 40 г и помещали ее в стеглоуглеродный тигель.

Тигель опускали в реактор, представляющий из себя герметичную колбу из кварцевого стекла. Далее проводили вакуумирование внутреннего пространства реактора до остаточного давления $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., постепенно увеличивали температуру до 300°C, контролируя давление в реакторе; объем заполняли очищенным аргоном до атмосферного давления, плавно увеличивая температуру до 700°C (3 ч); для гомогенизации расплав выдерживали при этой температуре около 1 ч. Управление печью выполнялось с помощью терморегулятора “ОВЕН”.

Металлический кадмий очищали методом дистилляции. Ячейка для дистилляции выполнялась из кварцевого стекла и имела патрубков для создания вакуума. Одна часть ячейки, в которой испарялся и возгонялся металлический кадмий, помещалась в горизонтальную печь, а другая часть, в которой кадмий конденсируется, охлаждалась вентилятором. Горячая и холодная зоны ячейки были разделены перегородкой, чтобы избежать перетекания чистого расплавленного кадмия обратно к неочищенному. Кадмий погружался в ячейку, после чего под вакуумом прогревался при температуре 200°C, при этом удалялась лишняя влага и оксиды с поверхности кадмия, металл приобретал желтый оттенок. Далее при постепенном повышении температуры до 700°C металл начинал испаряться, а возгоны кадмия конденсировались на стенках ячейки. Извлечение очищенного слитка металлического кадмия осуществляли посредством разрушения ячейки после охлаждения.

Измерение

Условные стандартные электродные потенциалы для небольших концентраций ионов металлов в расплавах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов могут быть определены на основе прямых измерений. С этой целью нужно при заданной температуре измерить равновесные потенциалы исследуемого электрода по отношению к хлорному электроду сравнения для нескольких концентраций его ионов в электролите. Принимая концентрацию ионов в расплаве равной аналитически определяемой, величина условного стандартного потенциала вычисляется из равенств:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^* = E_1 - \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}]_1 = E_2 - \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}]_2 = \dots, \quad (1)$$

где E_1, E_2, \dots – равновесные потенциалы металла в расплавах с концентрацией его ионов, $[\text{Me}^{n+}]_1, [\text{Me}^{n+}]_2 \dots$ В разбавленных растворах с мольнодолевой концентрацией $[\text{Me}] \leq 2\text{--}3\%$, где $f_{\text{Me}^{n+}}^* = \text{const}$, на основании изотерм электродных потенциалов, которые прямолинейны, можно оценить в пределах ошибки измерений валентности преобладающих ионов, находящихся в равновесии с металлом [16].

В нашем случае измерение равновесных потенциалов кадмия сводилось к определению э. д. с. гальванического элемента: $\text{Mo}|\text{Cd}_{(\text{ж})}|\text{LiCl-KCl-CdCl}_2||\text{LiCl-KCl}|\text{Cl}_2, \text{C}$.

Хлорный электрод сравнения использовали в экспериментах, как наиболее точный и термодинамически обоснованный при работе с хлоридами [19]. Эксперимент проводили в кварцевой ячейке (рис. 1), в которую устанавливали основной стеклоуглеродный тигель объемом 100 мл, с находящейся в нем эвтектикой LiCl–KCl. В тигель после плавления соли погружали алундовый тигель меньшего диаметра, содержащий либо эвтектику LiCl–KCl, либо смесь $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + \text{CdCl}_2$ известного состава и металлический кадмий. Ячейку герметично закрывали крышкой, вакуумировали, а затем заполняли аргоном. Аргон очищали пропусканием через разогретую до 700°C циркониевую стружку. Хлорид кадмия вводили в расплав двумя способами: для малых концентраций – анодным растворением металла при силе тока $I = 10\text{--}12$ мА, катодом при этом служил хлорный электрод сравнения, находящийся за диафрагмой; для получения расплавов, содержащих 1 мол. % CdCl_2 и более, в расплав сразу добавляли навеску CdCl_2 [17, 18].

Эксперименты выполняли при помощи потенциостата BioLogic (Франция). За установившиеся принимали значения, которые в течении часа изменялись не более чем на ± 1 мВ. При вводе в расплав ионов Cd^{2+} анодным растворением, равновесие наступало спустя 1–1.5 ч после снятия токовой нагрузки. При задании концентрации хлорида кадмия в расплаве весовым методом, равновесие устанавливалось в течение 4–5 ч. Для стабилизации температуры ячейку с расплавом помещали в массивный металлический блок, который нагревали печью сопротивления. Температуру распла-

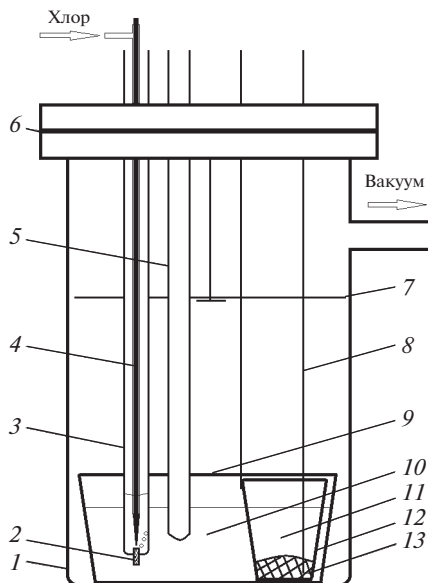


Рис. 1. Ячейка для измерения равновесных потенциалов. 1 – Кварцевая ячейка; 2 – асбестовая диафрагма; 3 – кварцевый чехол для электрода сравнения; 4 – хлорный электрод сравнения; 5 – кварцевый чехол термопары; 6 – крышка ячейки; 7 – никелевый теплозащитный экран; 8 – молибденовый токоподвод; 9 – стеклоглиняный тигель; 10 – расплавленная эвтектика LiCl–KCl; 11 – расплав LiCl–KCl + CdCl₂; 12 – алундовый тигель; 13 – расплавленный металлический кадмий.

ва контролировали хромель-алюмелевой термопарой, соединенной с высокоомным вольтметром. В измеренные значения равновесных потенциалов вносили поправку на величину возникающей термо-эдс между токоподводом из молибдена и металлическим электродом, и спектрально чистым углеродом и хлорным электродом. Согласно данным Смирнова [16] при температуре 500°С термо-эдс составляет –6 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерения равновесных электродных потенциалов металлического кадмия ($E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^p$) проводили при температурах 450, 500 и 550°С в расплавленной эвтектике LiCl–KCl, содержащей от 0.25 до 3.5 мол. % CdCl₂. Результаты представлены на рис. 2.

Были получены температурные зависимости потенциалов кадмия при большем содержании хлорида кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl, а именно 10–20 мол. %. Результаты представлены на рис. 3.

Из зависимостей, изображенных на рис. 2 и 3 можно заключить, что с увеличением концентрации CdCl₂ и повышением температуры потенциалы сдвигаются в более положительную область.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные зависимости измеренных равновесных электродных потенциалов от натурального логарифма концентрации хлорида кадмия (рис. 4) в расплаве описываются уп. (2):

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^p = a + b \cdot \ln [\text{CdCl}_2]. \quad (2)$$

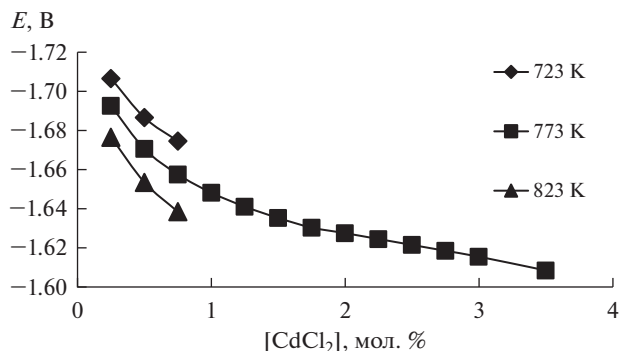


Рис. 2. Зависимость равновесных электродных потенциалов кадмия от концентрации хлорида кадмия в расплаве.

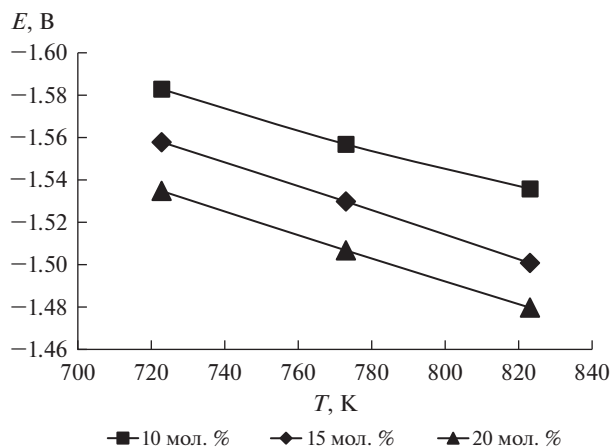


Рис. 3. Зависимость равновесных электродных потенциалов кадмия от температуры при разном содержании хлорида кадмия в расплаве.

На основе уравнений (1) и (2) были рассчитаны: a – условный стандартный потенциал кадмия $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$; b – предлогарифмический коэффициент, который должен быть близок по величине к значениям $\frac{RT}{nF}$ в уравнении Нернста.

Откуда n рассчитывается как:

$$n = \frac{RT}{bF}, \quad (3)$$

где n – количество электронов, участвующих в реакции; R – газовая постоянная, 8.31 Дж/моль · К; T – температура, К; F – постоянная Фарадея, 96496 Кл/моль.

Полученные значения коэффициентов уравнения представлены в табл. 1.

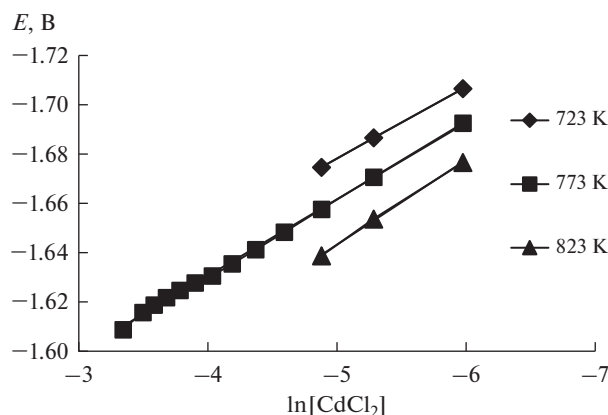


Рис. 4. Зависимость равновесных потенциалов кадмия от логарифма концентрации хлорида кадмия.

Рассчитанные значения n приблизительно равны двум. Это является экспериментальным доказательством того, что при равновесии с металлом в хлоридном расплаве подавляющая часть кадмия находится в двухвалентном состоянии.

Для сравнения мы оценили условные стандартные потенциалы кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl по данным работы [12]. В ней измерены равновесные потенциалы кадмия в расплавленных LiCl, RbCl и CsCl. Температурный диапазон в работе [12] не совпадает с нашим. Была выполнена экстраполяция на температуры 450, 500 и 550°C. Установлено [16], что наблюдается линейное изменение величин $E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^*$ от обратного эффективного радиуса катиона соли-растворителя ($r_{\text{эф}}^{-1}$). На основе данных работы [12], мы получили оценку условных стандартных потенциалов кадмия в расплаве LiCl–KCl в необходимом температурном интервале.

На рис. 5 показаны условные стандартные потенциалы кадмия при разных температурах в расплавленных LiCl, RbCl, CsCl по данным работы [12].

Данные работы [12] были также аппроксимированы уравнением (4). Коэффициенты этого уравнения представлены в табл. 2.

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^* = d + c \cdot T. \quad (4)$$

Используя данные табл. 2, мы рассчитали условные стандартные потенциалы кадмия в данных солях-растворителях при наших температурах. Полученные значения представлены в табл. 3.

Кристаллографические радиусы катионов взяты по Shannon [20]. Используя линейную зависимость условных стандартных потенциалов кадмия от обратного радиуса

Таблица 1. Эмпирические коэффициенты

T, K	$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$	b	n
723	-1.533	0.0291	2.14
773	-1.502	0.0310	2.15
823	-1.471	0.0344	2.06

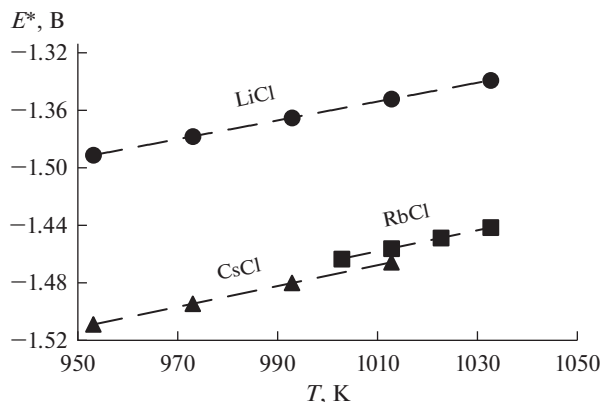


Рис. 5. Зависимости условных стандартных потенциалов кадмия в разных солях-растворителях от температуры по данным работы [12].

катиона соли-растворителя, мы рассчитали $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$ в расплавленной эвтектике LiCl–KCl. Результаты представлены на рис. 6.

Обратный эффективный радиус катиона эвтектики LiCl–KCl рассчитывался по формуле (5):

$$r_{\text{эф}}^{-1}(\text{Li}^+ - \text{K}^+) = 0.588 \cdot r^{-1}(\text{Li}^+) + 0.412r^{-1}(\text{K}^+). \quad (5)$$

Аппроксимируя значения, показанные на рис. 5, мы рассчитали условные стандартные потенциалы кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl. Они сопоставлены с нашими данными в табл. 6.

Таблица 2. Коэффициенты в уравнении (4) для условных стандартных потенциалов кадмия, полученных в работе [12]

Соль-растворитель	$c \cdot 10^4$	d
LiCl	6.527	-2.013
RbCl	7.285	-2.194
CsCl	7.229	-2.198

Таблица 3. Значения условного стандартного потенциала кадмия $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$ в зависимости от температуры [12]

T, K	$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$		
	LiCl	RbCl	CsCl
723	-1.541	-1.667	-1.675
773	-1.508	-1.631	-1.639
823	-1.476	-1.594	-1.603

Таблица 4. Условные стандартные потенциалы $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$. Экспериментальные данные и оцененные по данным работы [12]

T, K	$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$, В		Разница, В
	рассчитанные по данным [10]	наши данные	
723	-1.587	-1.533	0.054
773	-1.553	-1.506	0.047
823	-1.519	-1.471	0.048

Условные потенциалы, рассчитанные по данным работы [12], отличаются от наших на 47–54 мВ. Это может быть связано с тем, что наши измерения и измерения в работе [12] проводились при значительно отличающихся температурах (различие в 200°С).

В работе [11] условные стандартные потенциалы кадмия измерены в расплавленной эвтектике LiCl–KCl и при температурах близких к температурам наших экспериментов.

На рис. 7 полученные нами данные по условным стандартным потенциалам кадмия сопоставлены с данными работ [11] и [12].

Полученные нами условные стандартные потенциалы кадмия практически совпадают с потенциалами, полученными в работе [11].

Зная условные стандартные электродные потенциалы $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$, измеренные по отношению к хлорному электроду сравнения, можно рассчитать условные стандартные величины изменения энергии Гиббса $\Delta G_{\text{CdCl}_2(\text{распл})}^*$ при реакции:



Условные стандартные величины изменения энергии Гиббса рассчитываются из уравнения (7) [16]:

$$\Delta G_{\text{CdCl}_2(\text{распл})}^* = -n \cdot F \cdot E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^* \tag{7}$$

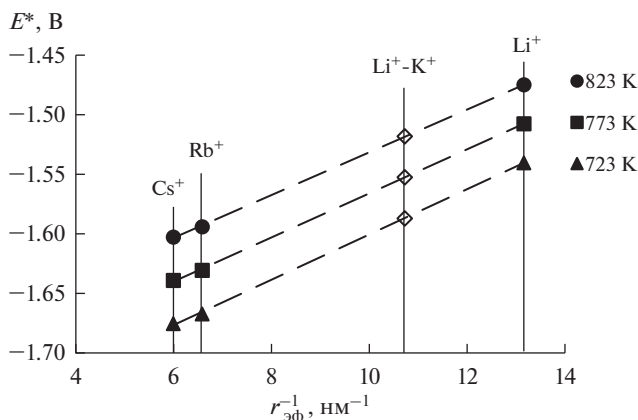


Рис. 6. Зависимости условного стандартного потенциала кадмия $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$ от обратного радиуса катиона соли-растворителя $r_{\text{эф}}^{-1}$ на основании расчетов по данным работы [12].

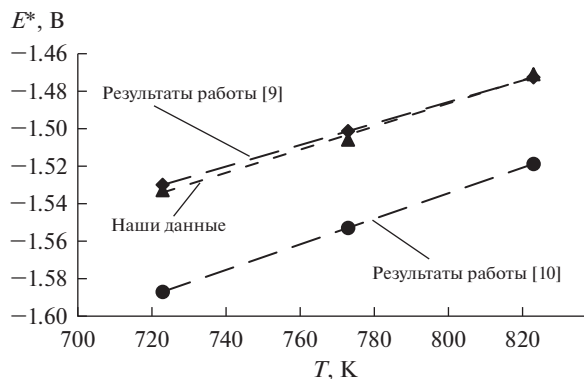


Рис. 7. График зависимости условного стандартного электродного потенциал кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl от температуры.

Если известна стандартная величина $\Delta G_{\text{CdCl}_2(\text{ж})}^0$ изменения энергии Гиббса при образовании чистого жидкого хлорида CdCl_2 , то возможно также найти изменение энергии Гиббса при растворении CdCl_2 в соли-растворителе (8) [16]:

$$\Delta G_{\text{смеш}}^* = \Delta G_{\text{CdCl}_2(\text{распл})}^* - \Delta G_{\text{CdCl}_2(\text{ж})}^0 \quad (8)$$

Величины $\Delta G_{\text{CdCl}_2(\text{ж})}^0$ при температурах эксперимента взяты из базы данных пакета программ HSC Chemistry, версия 7.1 [21]. Результаты расчета изменения энергии Гиббса представлены в табл. 5.

С ростом температуры значение $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$ сдвигается в положительную область.

Наблюдается линейная зависимость (10):

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^* = a - b \cdot T. \quad (9)$$

Энтальпия и энтропия реакции образования CdCl_2 рассчитываются по уравнениям (11) и (12) соответственно:

$$\Delta H = n \cdot F \cdot a, \quad (10)$$

$$\Delta S = n \cdot F \cdot b. \quad (11)$$

В соответствии с нашими данными коэффициенты уравнения 4.7 равны: $a = -1.981$; $b = 6.2 \cdot 10^{-4}$.

Таблица 5. Рассчитанные по нашим результатам значения изменения энергии Гиббса при растворении CdCl_2 в эвтектике LiCl–KCl

$T, \text{ K}$	$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*, \text{ В}$	$\Delta G_{\text{CdCl}_2(\text{распл})}^*, \text{ кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{CdCl}_2(\text{ж})}^0, \text{ кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{смеш}}^*, \text{ кДж/моль}$
723	–1.533	–295.86	–272.20	–23.66
773	–1.502	–289.87	–267.00	–22.87
823	–1.471	–283.89	–261.80	–22.09

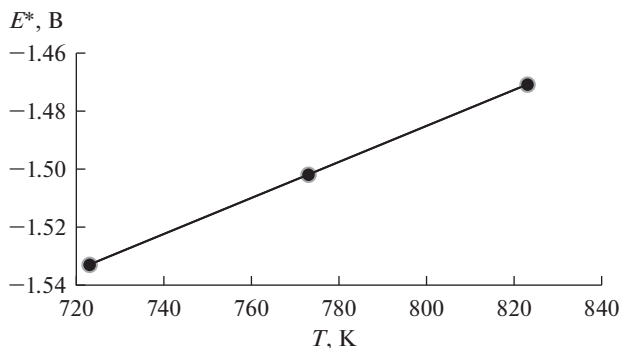


Рис. 8. Зависимость условного стандартного электродного потенциала $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$ в расплавленной эвтектике LiCl–KCl от температуры, полученная экспериментально.

Следовательно:

$$\Delta H = 2 \cdot 96496 \cdot (-1.981) = -382.63 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S = 2 \cdot 96496 \cdot (-6.2 \cdot 10^{-4}) = -119.66 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Найдено, что величина энтальпии образования CdCl_2 в расплаве LiCl–KCl равна -382.63 кДж/моль, а энтропия образования равна -119.66 Дж/моль \cdot К.

ВЫВОДЫ

Измерены равновесные потенциалы в расплавах на основе эвтектической системы $0.588\text{LiCl}-0.412\text{KCl}$, содержащей дихлорид кадмия. Измерения выполнены в диапазоне температур $450-550^\circ\text{C}$ и в интервале концентраций $0.25-20$ мол. % CdCl_2 . С увеличением концентрации CdCl_2 и повышением температуры потенциалы сдвигаются в более положительную область.

Получены на основании экспериментальных данных эмпирические уравнения изотерм электродных потенциалов. По наклону изотерм установлено, что валентность катионов кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl равна двум.

Рассчитаны методом эдс условные стандартные электродные потенциалы $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$, определена их температурная зависимость:

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^* = -1.981 + 6.2 \cdot 10^{-4} \cdot T. \quad (12)$$

Рассчитаны изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакции образования хлорида кадмия в расплаве LiCl–KCl. В интервале температур $450-550^\circ\text{C}$ значения энтальпии и энтропии реакции образования хлорида кадмия в расплаве LiCl–KCl равны: $\Delta H = -382.63$ кДж/моль; $\Delta S = -119.66$ Дж/моль \cdot К.

Энергия Гиббса реакции образования хлорида кадмия в расплаве LiCl–KCl уменьшается по модулю с ростом температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hayashi H., Sato T., Shibata H. Pyrochemical treatment of spent nitride fuels for MA transmutation // Sci. China Chem. 2014. **11**. P. 1427–1431.

2. Hayashi H., Shibata H., Akabori M. [and other]. Electrolysis of AmN in LiCl–KCl eutectic melts and renitridation of Am recovered in liquid Cd cathode // *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*. 2009. **8**. P. 673–676.
3. Shirai O., Kato T., Iwai T. [and other]. Electrochemical behaviors of PuN and (U, Pu)N in LiCl–KCl eutectic melts // *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. **2–4**. P. 456–460.
4. Zaykov Yu.P., Mochalov Yu.S., Khokhlov V.A. [and other]. Pyrochemical recycling of the nitride SNF of fast neutron reactors in molten salts as a part of the short-circuited nuclear fuel cycle // *Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development*. Yekaterinburg, RF Book of Abstracts (CD) IAEA-CN245. Rep. 259.
5. Shishkin V.Yu., Potapov A.M., Kovrov V. [and other] The peculiarities of pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel // *Int. nuclear fuel cycle conf. Nuclear energy innovation to the carbon-free world*. 2017, Seoul (Korea). Proceedings. Paper EA-104-PD3.
6. Zhitkov A., Potapov A., Karimov K., Shishkin V., Dedyukhin A., Zaykov Y. Interaction between UN and CdCl₂ in molten LiCl–KCl eutectic. I. Experiment at 773 K // *Nucl. Eng. Techn.* 2020. **52**. P. 123–134.
7. Zhitkov A., Potapov A., Karimov K., Kholkina A., Shishkin V., Dedyukhin A., Zaykov Y. Interaction between UN and CdCl₂ in molten LiCl–KCl eutectic. II. Experiment at 1023 K // *Nucl. Eng. Techn.* 2022. **54**. P. 653–660.
8. Hayashi H., Kobayashi F., Ogawa T., Minato K.J. Dissolution of uranium nitrides in LiCl–KCl eutectic melt // *Nucl. Science and Technology*. 2002. № 3. P. 624–627.
9. Song K.-C., Lee H., Hur J.-M. [and other] Status of pyroprocessing technology development in Korea // *Nucl. Eng. Techn.* 2010. **2**. P. 131–144.
10. Nakazono Y., Iwai T., Arai Y. Pyroprocessing of nitride fuel // *Proc. Symp. on Nitride Fuel Cycle Technology*. 2004. JAERI, Tokai, Japan. JAERI-Conf 2004-015. P. 91–96.
11. Yang L., Hudson R. G. Equilibrium electrode potentials of some metal-chlorine galvanic cells and activities of some metal chlorides in LiCl–KCl eutectic melt // *Transactions of the metallurgical society of aime*. 1959. P. 589–601.
12. Волкович А. В. Равновесные потенциалы кадмия в хлоридных расплавах лития, рубидия и цезия // *Расплавы*. 2012. № 1. С. 20–28.
13. Бочегов В.И., Сигаилов М.В., Солодкова М.В. Аналитический и численный расчет очистки простых кристаллических веществ методом зонной плавки с конечным размером слитка // *Расплавы*. 2014. № 4. С. 87–96.
14. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Мир, 1970.
15. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1982. № 11. С. 1917–1918.
16. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
17. Поддымов В.П., Машовец В.П. О природе растворов кадмия в расплавах его галогенидов. Физическая химия расплавленных солей // *Тр. 2-го Всес. совещ. по физ. химии расплавленных солей*. 1965. С. 236–243.
18. Волкович А.В., Потапенко О.Г., Новиков Е.А., Ничков И.Ф., Лязгин Б.И. Равновесие между кадмием и кадмийсодержащими хлоридными и хлоридно-фторидными расплавами калия и натрия. Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов // *Тезисы докладов V Всес. совещ. по физической химии и электрохимии расплавленных солей, оксидных расплавов и твердых электролитов*. Том I. Структура и свойства электролитов. 1973. С. 79–81.
19. Алабышев А.Ф., Лантратов М., Морачевский А. Электроды сравнения для расплавленных солей. М.: Metallurgy, 1965.
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**. P. 751–767.
21. Компьютерная программа HSC Chemistry. Версия 7.1. Лицензия N 71 175 от 25 февраля 2014 г.

THERMODYNAMICS OF CdCl₂ INTERACTION WITH LiCl–KCl MELT BY EMF METHOD

V. G. Kolyasnikov¹, A. M. Potapov¹, V. Yu. Shishkin¹, A. E. Dedyukhin¹, Yu. P. Zaikov¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry, UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The molten eutectic mixture LiCl–KCl is a promising medium for different high-temperature electrochemical processes of refining, separation, electrocrystallization, etc. It has a low melting point, low corrosion activity and a wide electrochemical window. The sequence of oxidation and electrodeposition of metals in electrolytes is determined by their electrochemical potentials. The object of research is CdCl₂ solutions in the molten LiCl–KCl eutectic.

Cadmium chloride is studied as a promising agent for chlorination in molten salts. The purpose of the present work is to evaluate the thermodynamic parameters of the CdCl_2 interaction with the LiCl-KCl melt. The equilibrium electrode potentials of cadmium in the molten LiCl-KCl eutectic were experimentally measured with a cadmium chloride content of 0.25 to 20 mol % in the temperature range from 450 to 550°C, using EMF method. The values of conventional standard electrode potentials of cadmium were calculated and the temperature dependence of the isobaric-isothermal potential was determined. The increase in CdCl_2 concentration and temperature rise leads to the shift of potentials to a more positive region. Empirical equations of electrode potentials isotherms were obtained. The valency of cadmium cations calculated from the isotherms slope was found equal to two. The conditional standard electrode potentials of cadmium in the LiCl-KCl melt were calculated, temperature dependence was determined. The values of the enthalpy and entropy of the CdCl_2 formation reaction in the LiCl-KCl melt in the temperature range of 450–550°C are calculated: $\Delta H = -382.63$ kJ/mol; $\Delta S = -119.66$ J/mol · K. The Gibbs energy of the CdCl_2 formation reaction in the LiCl-KCl melt increases with temperature rise.

Keywords: equilibrium potentials, conditional standard potential, EMF method, cadmium chloride

REFERENCES

1. Hayashi H., Sato T., Shibata H. Pyrochemical treatment of spent nitride fuels for MA transmutation // *Sci. China Chem.* 2014. **11**. P. 1427–1431.
2. Hayashi H., Shibata H., Akabori M. [and other]. Electrolysis of AmN in LiCl-KCl eutectic melts and reinitridation of Am recovered in liquid Cd cathode // *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku.* 2009. **8**. P. 673–676.
3. Shirai O., Kato T., Iwai T. [and other]. Electrochemical behaviors of PuN and (U, Pu)N in LiCl-KCl eutectic melts // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. **2–4**. P. 456–460.
4. Zaykov Yu.P., Mochalov Yu.S., Khokhlov V.A. [and other]. Pyrochemical recycling of the nitride SNF of fast neutron reactors in molten salts as a part of the short-circuited nuclear fuel cycle // *Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development. Yekaterinburg, RF Book of Abstracts (CD) IAEA-CN245. Rep.* 259.
5. Shishkin V.Yu., Potapov A.M., Kovrov V. [and other]. The peculiarities of pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel // *Int. nuclear fuel cycle conf. Nuclear energy innovation to the carbon-free world.* 2017, Seoul (Korea). Proceedings. Paper EA-104-PD3.
6. Zhitkov A., Potapov A., Karimov K., Shishkin V., Dedyukhin A., Zaykov Y. Interaction between UN and CdCl_2 in molten LiCl-KCl eutectic. I. Experiment at 773 K // *Nucl. Eng. Techn.* 2020. **52**. P. 123–134.
7. Zhitkov A., Potapov A., Karimov K., Kholkina A., Shishkin V., Dedyukhin A., Zaykov Y. Interaction between UN and CdCl_2 in molten LiCl-KCl eutectic. II. Experiment at 1023 K // *Nucl. Eng. Techn.* 2022. **54**. P. 653–660.
8. Hayashi H., Kobayashi F., Ogawa T., Minato K.J. Dissolution of uranium nitrides in LiCl-KCl eutectic melt // *Nucl. Science and Technology.* 2002. № 3. P. 624–627.
9. Song K.-C., Lee H., Hur J.-M. [and other]. Status of pyroprocessing technology development in Korea // *Nucl. Eng. Techn.* 2010. **2**. P. 131–144.
10. Nakazono Y., Iwai T., Arai Y. Pyroprocessing of nitride fuel // *Proc. Symp. on Nitride Fuel Cycle Technology.* 2004. JAERI, Tokai, Japan. JAERI-Conf 2004-015. P. 91–96.
11. Yang L., Hudson R.G. Equilibrium electrode potentials of some metal-chlorine galvanic cells and activities of some metal chlorides in LiCl-KCl eutectic melt // *Transactions of the metallurgical society of aime.* 1959. P. 589–601.
12. Volkovich A.V. Ravnovesnyye potentsialy kadmiya v khloridnykh rasplavakh li-tiya, rubidiya i tseziya [Equilibrium potentials of cadmium in chloride melts of lithium, rubidium, and cesium] // *Rasplavy.* 2012. № 1. P. 20–28. [In Russian].
13. Bochegov V.I., Sigailov M.V., Solodkova M.V. Analiticheskiy i chislennyi raschet ochistki prostykh kristallicheskiykh veshchestv metodom zonnnoy plavki s konechnym razmerom slitka [Analytical and numerical calculation of the purification of simple crystalline substances by zone melting with a finite ingot size] // *Rasplavy.* 2014. № 4. P. 87–96. [In Russian].
14. Pfann V. Zonnaya plavka [Zone melting]. M.: Mir, 1970. [In Russian].
15. Shishkin V.Yu., Mityaev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metallov metodom zonnnoy plavki [Purification of alkali metal halides by the zone melting method] // *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskiye materialy.* 1982. № 11. P. 1917–1918. [In Russian].

16. Smirnov M.V. Elektrodneye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in melted chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
17. Poddymov V.P., Mashovets V.P. O prirode rastvorov kadmiya v rasplavakh yego galogenidov. Fizicheskaya khimiya rasplavlennykh soley [On the nature of cadmium solutions in the melts of its halides. Physical chemistry of molten salts] // Tr. 2-go Vses. soveshch. po fiz. khimii rasplavlennykh soley. 1965. P. 236–243. [In Russian].
18. Volkovich A.V., Potapenko O.G., Novikov E.A., Nichkov I.F., Lyazgin B.I. Ravnovesiye mezhdru kadmiyem i kadmiysoderzhashchimi khloridnymi i khloridno-floridnymi rasplavami kaliya i natriya. Fizicheskaya khimiya i elektrokimiya rasplavlennykh i tverdykh elektrolitov [Equilibrium between cadmium and cadmium-containing chloride and chloride-fluoride melts of potassium and sodium. Physical chemistry and electrochemistry of molten and solid electrolytes] // Tezisy dokladov V Vses. soveshch. po fizicheskoy khimii i elektrokhimii rasplavlennykh soley, oksidnykh rasplavov i tverdykh elektrolitov. Tom I. Struktura i svoystva elektrolitov. 1973. P. 79–81. [In Russian].
19. Alabyshev A.F., Lantratov M., Morachevsky A. Elektrody sravneniya dlya rasplavlennykh soley [Reference electrodes for melted salts]. M: Metallurgy, 1965. [In Russian].
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. **A32**. P. 751–767.
21. Computer program HSC Chemistry. Version 7.1. License N 71175 dated February 25, 2014.