

УДК 541.13

ТЕРМОДИНАМИКА РУТЕНИЯ В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl-CsCl

А.А. Осипенко

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия
e-mail: vida1995@yandex.ru

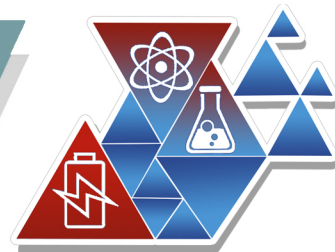
Радиоактивные благородные металлы (РБМ) (Rh, Ru, Pd, Ag) присутствуют в отработанном ядерном топливе (ОЯТ) в виде сферических частиц сплава Mo-Pd-Tc-Ru-Rh с актинидами и продуктами деления (ПД).

РБМ в ОЯТ представлены в виде стабильных и радиоактивных изотопов с различным периодом полураспада. После нескольких лет выдержки родий будет представлен стабильным изотопом Rh-103 (100%) со следами присутствия радиоактивных Rh-102, -102m, -106, а рутений – стабильными Ru-99 (следы), -100 (4,2%), -101 (34,1%), -102 (34%), -104 (23,9) и радиоактивными Ru-103 (следы) и -106 (3,8%) [1]. Через 30-50 лет эти металлы можно использовать без ограничений при условии очистки от палладия. Палладий будет содержать долгоживущий изотоп Pd-107 (17%), который можно трансмутировать или, как и серебро, использовать в атомной промышленности как конструкционный материал, сорбенты (как например, I-129) и реагенты.

Для разработки и оптимизации процессов разделения благородных металлов необходимы знания их физико-химических свойств. Среди разделяемых платиноидов наибольший интерес представляет собой рутений из-за своей неустойчивости при высоких температурах. При его разложении образуются осадки, которые при накоплении в электролизере создадут короткое замыкание.

Данная работа посвящена изучению термодинамики рутения в диапазоне температур 300–650 °C в эвтектической смеси LiCl-KCl-CsCl , которая обладает низкой температурой плавления, что позволяет расширить нижний предел рабочего температурного диапазона. Верхний предел рабочей температуры определяется температурой разложения трихлорида рутения. Также снижение рабочей температуры приводит к увеличению коэффициентов очистки за счет увеличения различия в свойствах хлоридов благородных металлов. Кроме того, цезий обладает большой комплексообразующей способностью, что также увеличивает различия в свойствах хлоридов ПД.

Электрохимические эксперименты по измерению равновесного потенциала пары Ru(III)/Ru(0) методом хронопотенциометрии с нулевым током выполнялись в закрытой электрохимической ячейке, собранной по двухэлектродной схеме с использованием рабочего электрода из таблетки рутения с токоподводом из платины.



Измеренный равновесный потенциал окислительно-восстановительной пары $E(\text{Ru(III)/Ru(0)})$ использовали для расчета температурной зависимости условного стандартного потенциала $E^*(\text{Ru(III)/Ru(0)})$.

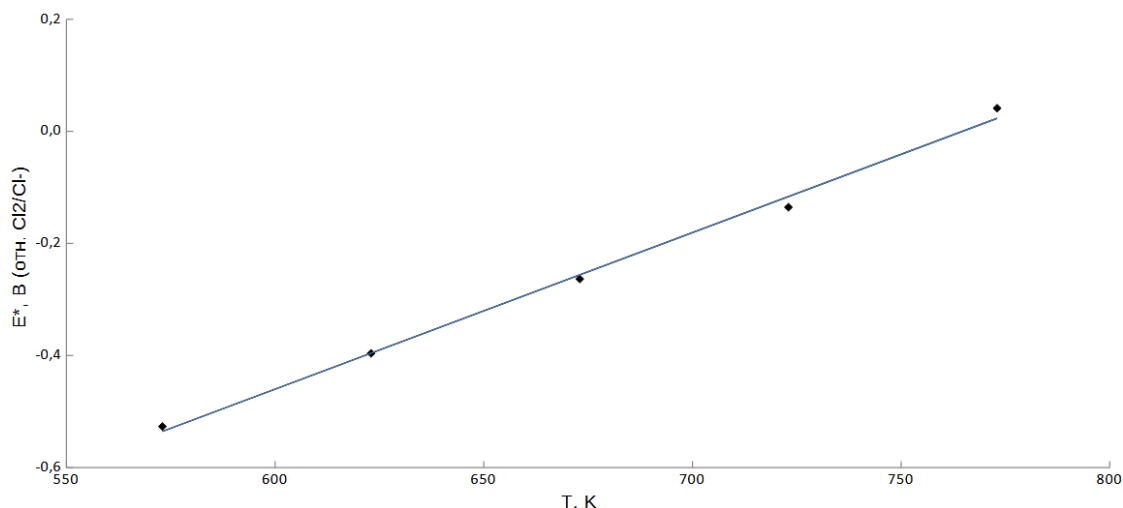


Рисунок 1. Зависимость условного стандартного потенциала рутения от температуры.

Экспериментальная температурная зависимость условной стандартной энергии Гиббса образования RuCl_3 (ΔG^*) в расплаве LiCl-KCl-CsCl была определена по произведению количества электронов, числа Фарадея и условного стандартного потенциала. Из полученной зависимости определены условные энтальпия и энтропия образования RuCl_3 в расплаве. Коэффициент активности хлорида рутения (III) определили из разности между условной стандартной энергией Гиббса, полученной из экспериментальных измерений, и стандартной энергией Гиббса для чистых твердых соединений, взятой из литературы [2].

Уточнен диапазон температур, в котором существует стабильный трихлорид рутения в расплаве LiCl-KCl-CsCl , а также доказаны причина и механизм его распада. Для этого методом абсорбционной спектроскопии поглощения фиксировали изменение с течением времени относительной интенсивности максимального пика поглощения. Для верификации результатов по определению температуры разложения хлорида рутения (III) использовался метод хронопотенциометрии с нулевым током. Данные исследования показали, что хлорид рутения (III) термически разлагается по следующему механизму:



Полученные термодинамические данные могут быть использованы для оценки граничных условий операции разделения платиноидов.

Список литературы

1. *Bush R.P.* // *Platinum Metals Rev.* 1991. V. 35. № 4. P. 202–208.
2. HSC Chemistry. Version 6. Software.