



*На правах рукописи*

**МАЛЬЦЕВ Дмитрий Сергеевич**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ УРАНА  
В СИСТЕМЕ «ЭВТЕКТИЧЕСКИЙ РАСПЛАВ LiCl–KCl–CsCl –  
ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ (СПЛАВ)»**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
**Волкович Владимир Анатольевич**

Официальные оппоненты: **Закирьянова Ирина Дмитриевна,**  
доктор химических наук, доцент, ФГБУН Институт  
высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ведущий  
научный сотрудник лаборатории расплавленных солей;

**Шубин Алексей Борисович,**  
доктор химических наук, ФГБУН Институт металлургии  
УрО РАН, заведующий лабораторией физической химии  
металлургических расплавов

Ведущая организации: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет», г. Томск

Защита состоится «18» января 2016 г. в 15:00 ч. на заседании диссертационного  
совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
<http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=249407>

Автореферат разослан «    » ноября 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ямщиков Леонид Федорович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Появление и развитие атомного вооружения и, в последующем, атомных электростанций привело к тому, что в ряде стран мира были начаты поиски оптимальных способов обращения с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) и радиоактивными отходами. Существующая в России концепция развития атомной отрасли предполагает переход к реакторам на быстрых нейтронах, организацию пристанционных модулей переработки ОЯТ и замыкание ядерного топливного цикла. Переработка маловыдержанного ОЯТ возможна лишь с применением неводных методов, в том числе пирохимических, в которых в качестве рабочих сред используются солевые и металлические расплавы. Используемые солевые и жидкометаллические рабочие среды обладают высокой радиационной стойкостью, что позволяет перерабатывать ОЯТ после короткого времени выдержки (полгода и менее), а также не содержат замедлителей нейтронов, что обуславливает высокую ядерную безопасность подобных систем. Существенным недостатком данных методов являются относительно высокие температуры процессов. Снижения рабочих температур можно добиться применением эвтектических смесей индивидуальных солей и металлов. Очевидно, что для развития и внедрения пирохимических методов необходима полная и достоверная информации о поведении и свойствах компонентов ОЯТ, и в первую очередь урана, как в жидкосолевых, так и в жидкометаллических средах. Данная работа направлена на решение актуальной на сегодняшний день проблемы поиска подходящих рабочих сред и посвящена изучению поведения, определению электрохимических и термодинамических свойств соединений урана в тройной эвтектической смеси хлоридов лития, калия и цезия (обладает наименьшей температурой плавления (536 К) из известных смесей хлоридов щелочных металлов) и урана в сплавах на основе смесей галлия с индием, алюминием и оловом (перспективными для применения на стадии извлечения и разделения компонентов ОЯТ в пирохимических технологиях переработки).

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Ядерные энерготехнологии нового поколения» – проект «Прорыв» (государственные контракты Н.4х.46.90.11.1158, Н.4х.45.90.11.1097 и Н.4х.44.90.13.1096); ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (государственный контракт 14.740.11.0387); базовой части государственных заданий Минобрнауки РФ высшим учебным заведениям в сфере научной деятельности (темы Н.976.42Б.007/12 и Н.976.42Г.041/14); гранта РФФИ НК 14–03–31329; а так же при финансовой поддержке фонда молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

**Степень разработанности темы исследования.** В настоящее время пирохимическим технологиям переработки ОЯТ уделяется большое внимание во многих странах. В России фундаментальные основы пирохимических технологий разрабатываются с 60-х годов XX века в Научно-исследовательском институте атомных реакторов (НИИАР), в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Уральском федеральном университете им. Б.Н.Ельцина, Радиевом институте РАН им. В.Г.Хлопина. В настоящее время активно проводятся исследования в области пирохимических технологий переработки ОЯТ реакторов БН. С этой целью в НИИАР планируется сооружение многофункционального пирохимического комплекса для изучения возможностей переработки ОЯТ в расплавленных солях мощностью до 2500 кг топлива быстрых реакторов в год [1].

В открытых литературных источниках представлены разнообразные данные по поведению, электрохимическим и термодинамическим свойствам соединений урана в расплавленных солевых электролитах. Однако данные о поведении и свойствах соединений урана в низкотемпературном эвтектическом расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  отсутствуют. Термодинамические свойства урана исследованы только в бинарных системах  $\text{U-Me}$  ( $\text{Me}$  = легкоплавкий металл), данные о свойствах урана в тройных металлических системах, в том числе в  $\text{Ga-In}$ ,  $\text{Ga-Sn}$  и  $\text{Ga-Al}$ , в открытых источниках отсутствуют. Процессы селекционной переработки ОЯТ в системе «солевой расплав – жидкий металл» в основном были исследованы при высоких температурах. Использование многокомпонентных систем позволит снизить рабочие температуры, однако, отсутствие термодинамических данных не дает возможности судить о перспективности использования данных систем в технологиях переработки ОЯТ.

Исходя из вышесказанного, можно с уверенностью утверждать, что всестороннее изучение поведения, физико-химических и термодинамических свойств соединений урана в жидкосолевых и жидкометаллических средах представляет научный интерес и имеет практическое значение для разработки и совершенствования технологических операций пирохимической переработки ОЯТ в короткозамкнутом ядерном топливном цикле.

**Целью настоящей работы** явилось получение данных об электрохимических и термодинамических свойствах урана и его соединений в расплавах на основе эвтектической смеси хлоридов лития, калия и цезия, и в жидкометаллических сплавах на основе бинарных смесей Ga с In, Al и Sn, необходимых для создания технологических процессов по регенерации отработавшего ядерного топлива.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие **задачи:**

1. Определить величины электродных потенциалов урана и окислительно-восстановительных потенциалов урана(III)/(IV) в расплаве эвтектической смеси LiCl–KCl–CsCl.
2. Определить термодинамические свойства хлоридов урана(III) и (IV) в указанном солевом расплаве.
3. Определить растворимость урана в металлических сплавах на основе бинарных смесей Ga–In, Ga–Al, Ga–Sn.
4. Определить термодинамические характеристики (активность и коэффициенты активности) урана в сплавах на основе бинарных смесей Ga–In, Ga–Al, Ga–Sn.
5. Установить влияние природы и концентрации второго легкоплавкого металла (In, Al, Sn) на растворимость и термодинамические свойства урана в галлийсодержащих сплавах.
6. На основе полученных термодинамических данных выполнить расчет коэффициентов разделения урана и неодима в системе «солевой расплав LiCl–KCl–CsCl – жидкий галлийсодержащий сплав» и провести верификацию процесса разделения.

#### **Научная новизна работы:**

1. Впервые определены температурные зависимости условного стандартного электродного потенциала урана и условного стандартного окислительно-восстановительного потенциала U(IV)/U(III) и коэффициентов диффузии ионов урана(III) и урана(IV) в расплаве на основе тройной эвтектической смеси хлоридов лития, калия и цезия в широком температурном интервале (573–1073 К).
2. Впервые определена температурная зависимость условного стандартного электродного потенциала серебра в расплаве LiCl–KCl–CsCl в интервале 573–1073 К.
3. В широком температурном интервале определена растворимость урана в галлии (296.5–1073 К) и индии (607–1069 К), уточнены линии ликвидуса в фазовых диаграммах двойных систем U–Ga и U–In со стороны соответствующего легкоплавкого металла.
4. Впервые определена растворимость, активность и коэффициенты активности урана в сплавах на основе двойных смесей Ga–In, Ga–Al и Ga–Sn различного состава, рассчитаны значения парциальных и избыточных термодинамических характеристик урана в исследованных сплавах.
5. Методом рентгеновского дифракционного анализа определен состав интерметаллических соединений, образующихся в насыщенных ураном сплавах на основе галлия, индия, олова, смесей Ga–In, Ga–Al, Ga–Sn.

6. Установлено влияние добавок второго легкоплавкого металла (индия, алюминия, олова) на растворимость и термодинамические характеристики урана в сплавах U–Ga–Me (Me = In, Al, Sn).

7. На основании полученных оригинальных экспериментальных данных о термодинамических свойствах урана в исследованных системах и литературных данных о свойствах неодима выполнен расчёт коэффициентов разделения пары Nd/U в системе «солевой расплав на основе LiCl–KCl–CsCl – жидкометаллический галлийсодержащий сплав». Выполнена верификация процесса разделения неодима и урана с использованием эвтектического сплава Ga–In, показана возможность эффективного разделения указанных элементов.

**Теоретическая и практическая значимость.** Данные о величинах электродных потенциалов урана и серебра, окислительно-восстановительных потенциалов урана(III)/(IV), коэффициентах диффузии ионов урана в солевых расплавах, растворимости, активности и коэффициентов активности урана в жидкометаллических сплавах, линий ликвидуса в фазовых диаграммах урансодержащих металлических систем, полученные в представленной работе, имеют самостоятельное значение в качестве справочных величин. Полученные данные также будут востребованы при разработке и оптимизации процессов пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива, в том числе для глубокого фракционирования компонентов ОЯТ, очистки и выделения делящихся материалов с целью их возврата в топливный цикл.

**Методология и методы исследования.** Исследование электрохимических свойств урана в хлоридных расплавах проводили методами потенциометрии, циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии. Для определения ионно-координационного состояния урана в расплавленном электролите LiCl–KCl–CsCl использовали метод высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения, реализованный с помощью оригинальной установки, собранной на базе оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048FT-2-SPU. Активность урана в жидкометаллических сплавах определяли методом электродвижущих сил (ЭДС). Все электрохимические измерения выполняли с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N. Растворимость урана в жидкометаллических сплавах определяли посредством прямых физических методов – отстаивания, фильтрации и центрифугирования, а также по результатам электрохимических измерений. Распределение компонентов в системе «жидкая соль – жидкий металл», с целью определения коэффициентов разделения пары U/Nd, изучали с помощью обменных процессов (методом восстановительной экстракции).

Рентгенофазовый анализ ИМС выполняли на дифрактометре PANanalytical X'PERT PRO MPD. Кристаллы интерметаллических соединений (ИМС) исследовали с помощью оптического микроскопа Olympus GX71 со встроенной цифровой камерой. Химический анализ образцов урансодержащих солевых плавов проводили спектрофотометрическим методом, среднюю степень окисления урана определяли методом оксидиметрии. Химический анализ многокомпонентных металлических систем, в зависимости от концентрации целевого компонента, осуществляли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ELAN-9000, Perkin Elmer) либо методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой (OPTIMA 2100DV, Perkin Elmer).

#### **Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследований электрохимического поведения урана и определения термодинамических характеристик хлоридов урана в расплавах на основе эвтектической смеси  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$ .
2. Результаты определения растворимости урана в жидких сплавах на основе галлия, индия, двойных смесей  $\text{Ga-In}$ ,  $\text{Ga-Al}$ ,  $\text{Ga-Sn}$  различного состава.
3. Результаты определения активности, коэффициентов активности урана в жидких сплавах на основе галлия, индия, алюминия, олова, двойных смесей  $\text{Ga-In}$ ,  $\text{Ga-Al}$ ,  $\text{Ga-Sn}$  различного состава. Выводы о характере взаимодействия урана с компонентами металлических сплавов.
4. Результаты расчетов коэффициентов разделения урана и неодима в системе «солевой расплав  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  – жидкий эвтектический сплав  $\text{Ga-In}$ » и исследований процессов разделения пары уран–неодим в системе «солевой расплав  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  – жидкий эвтектический сплав  $\text{Ga-In}$ ».

**Степень достоверности и апробация результатов.** Исследования проводили на современном оборудовании, в инертной атмосфере. Полученные в диссертации температурные зависимости электрохимических и термодинамических свойств урана в эвтектическом расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  и в сплавах  $\text{Ga-In}$ ,  $\text{Ga-Al}$ ,  $\text{Ga-Sn}$  хорошо согласуются с литературными данными для аналогичных по составу систем в более узких температурных интервалах. Электронные спектры поглощения (ЭСП) урана согласуются с современными квантово-химическими представлениями в области спектроскопии  $f$ -элементов. Для всех экспериментально полученных результатов показана хорошая воспроизводимость, выполненный статистический анализ доказывает их обоснованность. Химический анализ образцов проводили в аккредитованном Аналитическом испытательном центре – Российской арбитражной лаборатории испытаний материалов

ядерной энергетики (г. Екатеринбург).

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях: V Российской школе-конференции по радиохимии и ядерным технологиям (Озёрск, 2012); Международных конференциях по ядерным материалам NuMat-2012 (Осака, Япония, 2012) и NuMat-2014 (Клируотер Бич, США, 2014); XXII, XXIII и XXV Российских молодёжных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2012, 2013, 2015); 42-ой и 44-ой Международных конференциях по физике и химии актинидов «Journées des Actinides» (Бристоль, Великобритания, 2012 и Эн-Геди, Израиль, 2014); 18-ом и 19-ом Международных симпозиумах по расплавленным солям и ионным жидкостям (Гонолулу, США, 2012 и Канкун, Мексика, 2014); 9-ой Международной конференции по химии и физике актинидов «Actinides» (Карлсруэ, Германия, 2013); XVI Российской конференции (с международным участием) по физической химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов (Екатеринбург, 2013); 247-ой и 249-ой конференциях Американского химического общества (Даллас, США, 2014 и Денвер, США, 2015); I и II молодежных научных конференциях «Физика, технологии инновации» (Екатеринбург, 2014, 2015); II Международной научной конференции «Исследования основных направлений технических и физико-математических наук» (Волгоград, 2014); II Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии» (Екатеринбург, 2014), I Международной конференции «SACSESS International Workshop» (Варшава, Польша, 2015).

**Личный вклад автора.** Соискателем лично получены, обработаны и систематизированы экспериментальные данные. Постановка цели и задач исследования, а так же обсуждение и интерпретация полученных экспериментальных данных были проведены совместно с научным руководителем к.х.н., доцентом В.А. Волковичем. Написание публикаций и подготовку их к изданию проводили при участии соавторов, указанных в публикациях.

**Публикации.** Основное содержание работы представлено в 36 печатных работах, в том числе в 15 статьях (включая 3 статьи в российских рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 7 статей в международных научных изданиях, реферируемых в базах данных Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts и 5 статей в прочих научных изданиях), тезисах 21 доклада (включая 4 в изданиях, реферируемых в базах данных Web of Science и Chemical Abstracts).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения,

пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 199 библиографических записей. Работа изложена на 166 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 81 рисунок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, обозначены цель и задачи исследования, изложены научная новизна, практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор литературных данных о поведении, состоянии, электрохимических и термодинамических свойствах урана в расплавах хлоридов щелочных металлов и в сплавах с легкоплавкими металлами (Ga, In, Al, Sn).

Во **второй главе** описаны методология и методы исследования, приводятся схемы экспериментальных установок. Описываются характеристика, способы синтеза и подготовки исходных веществ, методики выполнения экспериментов и проведения анализов.

Электродные потенциалы урана определяли методом потенциометрии в ячейке с двумя электродами – урановым и хлорным. Для изучения окислительно-восстановительных процессов в урансодержащих электролитах использовали нестационарные методы – циклическую вольтамперометрию (ЦВА) и хронопотенциометрию. Для измерений использовали трехэлектродную ячейку с вольфрамовым торцевым рабочим электродом, хлоридсеребряным электродом сравнения и противоз электродом из стеклоуглерода. Для приведения величин потенциалов к хлорному электроду сравнения были измерены электродные потенциалы серебра в расплаве LiCl–KCl–CsCl. Температурная зависимость  $E_{\text{Ag(l)/Ag}}^*$  в данном расплаве в интервале 573–1073 К описывается следующим уравнением:

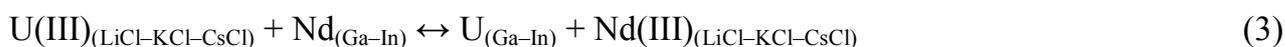
$$E_{\text{Ag(l)/Ag}}^* = (-1.088 + 2.86 \cdot 10^{-4} \cdot T) \pm 0.003 \text{ В} \quad (1)$$

Растворимость урана в жидких металлах определяли прямыми физическими методами (отстаиванием, фильтрацией и центрифугированием двухфазных сплавов), а также по разнице температурных зависимостей активности и коэффициентов активности, определённых по результатам электрохимических измерений. Для определения активности урана в сплавах с легкоплавкими металлами (Me) измеряли ЭДС гальванического элемента:



Коэффициенты активности урана в сплавах находили по разности температурных зависимостей активности и растворимости, либо по результатам измерения ЭДС гальванического элемента аналогичного (2), содержащего разбавленные (гомогенные) сплавы U-Me. В качестве стандартного состояния урана при определении термодинамических характеристик урана использовали  $\gamma$ -U и переохлажденный жидкий уран.

Процесс разделения урана и неодима изучали с помощью обменного процесса:



В качестве контейнеров для урансодержащих электролитов и сплавов во всех экспериментах использовали тигли из оксида бериллия.

В **третьей главе** приведены результаты исследования спектроскопических, электрохимических и транспортных свойств ионов урана(III) и урана(IV) в эвтектическом расплаве хлоридов лития, калия и цезия, их обсуждение и интерпретация, сравнение с литературными данными.

ЭСП расплавов LiCl-KCl-CsCl, содержащих хлориды урана(III) и урана(IV), согласуются с литературными данными для расплавов иного катодного состава и указывают на образование комплексных ионов  $\text{UCl}_6^{3-}$  и  $\text{UCl}_6^{2-}$ , соответственно.

Результаты определения условных стандартных электродных потенциалов урана в эвтектическом расплаве LiCl-KCl-CsCl представлены на рис. 1, где также представлено уравнение, описывающее их температурную зависимость относительно хлорного электрода сравнения. Изменение условной свободной энергии Гиббса образования трихлорида урана в исследуемом расплаве в интервале 573–1073 К удовлетворительно описывается следующим уравнением:

$$\Delta G_{\text{UCl}_3}^* = (-839.8 + 0.2 \cdot T) \pm 2.6 \text{ кДж/моль} \quad (4)$$

Полученные данные хорошо согласуются с литературными, с ростом среднего радиуса катиона соли-растворителя (для эвтектического расплава LiCl-KCl-CsCl он составляет 1.097 Å) и уменьшением температуры значения  $E^*_{\text{U(III)/U}}$  и  $\Delta G^*_{\text{UCl}_3}$  смещаются в

отрицательную область.

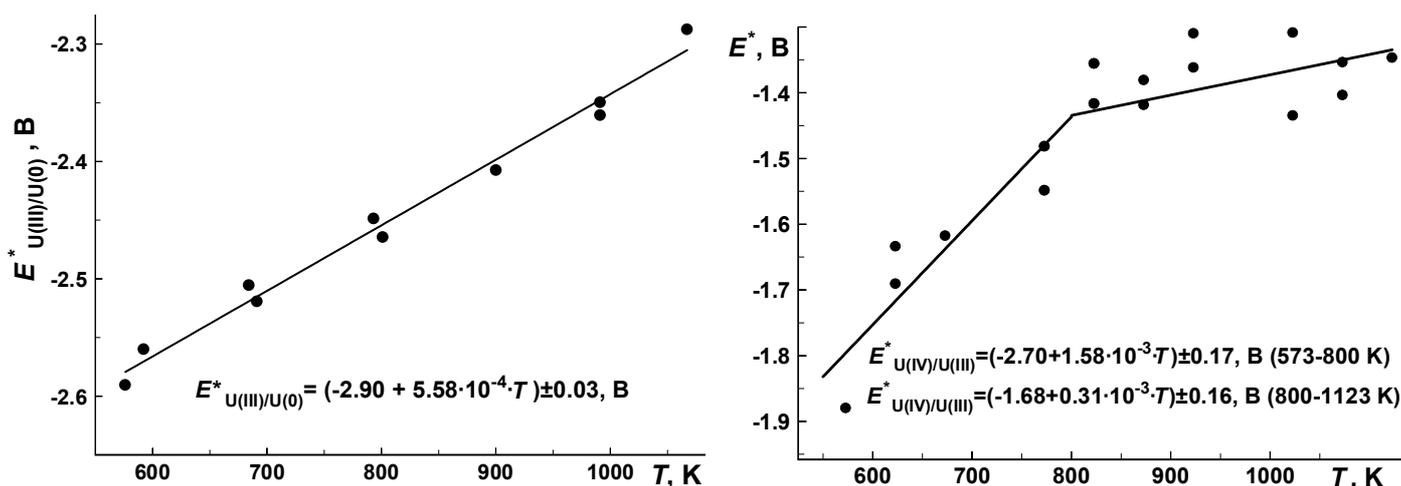


Рисунок 1 – Условный стандартный электродный (слева) и окислительно-восстановительный (справа) потенциалы урана в эвтектической смеси LiCl–KCl–CsCl

На циклических вольтамперограммах урансодержащих расплавов присутствуют две пары волн – в области  $-(1.0-1.3)$  и  $-(2.0-2.3)$  В относительно хлорного электрода сравнения, соответствующие перезаряду  $U(IV)/U(III)$  и разряду  $U(III)/U(0)$  соответственно. Анализ циклических вольтамперограмм показал, что перезаряд  $U(IV)/U(III)$  является обратимым одноэлектронным процессом и при скоростях поляризации ниже 0.1 В/с контролируется диффузией ионов урана к поверхности электрода. Аналогичные результаты были получены при анализе данных хронопотенциометрии. Анализ хронопотенциограмм разряда ионов  $U(III)$  до металла показал, что данный процесс является трехэлектронным и также контролируется диффузией.

На основании проведенных измерений были определены коэффициенты диффузии ионов урана (III) и урана (IV). В случае метода ЦВА температурные зависимости коэффициентов диффузии в интервале 573–1073 К описываются уравнениями:

$$\lg D_{U(III)} = (0.20 - 3.98 \cdot 10^3 \cdot T^{-1}) \pm 0.44, \text{ см}^2\text{с}^{-1} \quad (5)$$

$$\lg D_{U(IV)} = (-2.28 - 2.02 \cdot 10^3 \cdot T^{-1}) \pm 0.25, \text{ см}^2\text{с}^{-1} \quad (6)$$

На основании данных ЦВА были рассчитаны условные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы  $U(IV)/U(III)$  (рис. 1). Полученные значения  $E^*_{U(IV)/U(III)}$  хорошо согласуются с литературными данными для электролитов иного катионного состава. В интервале 573–1123 К температурная зависимость  $E^*_{U(IV)/U(III)}$  не является линейной, аппроксимирующие уравнения приведены на рис. 1.

В четвертой главе представлены результаты исследования термодинамических свойств урана в индивидуальных легкоплавких металлах (Ga, In, Al, Sn), а также в их смесях (Ga–In, Ga–Al, Ga–Sn) различного состава.

Уран в сплавах с Ga, In и смесями Ga–In. Растворимость урана (мол. д.) в галлии и индии, определенные методом отстаивания, описываются следующими уравнениями:

$$\lg X_{U(Ga)} = (0.41 - 2.95 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.18 \quad (600-1073 \text{ K}) \quad (7)$$

$$\lg X_{U(Ga)} = (-2.51 - 1.22 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.34 \quad (296.5-600 \text{ K}) \quad (8)$$

$$\lg X_{U(In)} = (3.21 - 6.45 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.54 \quad (780-1069 \text{ K}) \quad (9)$$

$$\lg X_{U(In)} = (-0.37 - 3.61 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.37 \quad (607-780 \text{ K}) \quad (10)$$

Полученные результаты хорошо согласуются с известными литературными данными для более узких температурных интервалов для системы U–Ga [2, 3] и системы U–In [3, 4].

Растворимость урана в сплавах Ga–In с различным содержанием индия (21.8, 40 и 70 мас. %) определяли методами ЭДС, отстаивания, фильтрации и центрифугирования сплавов. Данные, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой. Температурные зависимости растворимости удовлетворительно описываются уравнениями:

$$\lg X_{U(Ga-In \ 21.8 \text{ мас.}\%)} = (3.80 - 9.31 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.41 \quad (297-530 \text{ K}) \quad (11)$$

$$\lg X_{U(Ga-In \ 21.8 \text{ мас.}\%)} = (-0.17 - 2.84 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.47 \quad (530-1076 \text{ K}) \quad (12)$$

$$\lg X_{U(Ga-In \ 40 \text{ мас.}\%)} = (2.16 - 5.25 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.14 \quad (710-985 \text{ K}) \quad (13)$$

$$\lg X_{U(Ga-In \ 40 \text{ мас.}\%)} = (-3.33 - 1.38 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.26 \quad (446-710 \text{ K}) \quad (14)$$

$$\lg X_{U(Ga-In \ 70 \text{ мас.}\%)} = (-0.23 - 3.79 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.30 \quad (680-1060 \text{ K}) \quad (15)$$

$$\lg X_{U(Ga-In \ 70 \text{ мас.}\%)} = (-4.84 - 6.36 \cdot 10^2 T^{-1}) \pm 0.38 \quad (470-680 \text{ K}) \quad (16)$$

Увеличение содержания индия в сплаве Ga–In приводит к уменьшению растворимости урана, что может указывать на преимущественное взаимодействие урана с галлием. Рентгенофазовый анализ ИМС, образовавшихся в урансодержащих сплавах на основе смесей Ga–In (21.8, 40 и 70 мас. % In), показал наличие только интерметаллидов состава  $UGa_3$ . Параметр ячейки ИМС оказался не зависящим от содержания индия в исходном сплаве. Доказательств образования  $UIn_3$  или твердых растворов  $U(Ga_xIn_{1-x})_3$

обнаружено не было. Таким образом, в сплавах, охлажденных до комнатной температуры, уран преимущественно взаимодействует с галлием.

Температурные зависимости активности гамма-урана в галлии и индии в интервале 573–1073 К описываются уравнениями:

$$\lg a_{\gamma-U(Ga)} = 3.52 - 9.92 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0.22) \quad (17)$$

$$\lg a_{\gamma-U(In)} = 4.01 - 6.89 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0.13) \quad (18)$$

Результаты, полученные для систем U–Ga и U–In в настоящей работе и представленные другими авторами [3] для более узких интервалов температур, хорошо согласуются между собой. Температурные зависимости активности гамма-урана в галлий–индиевых сплавах удовлетворительно описываются следующими уравнениями:

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-21.8 \text{ мас.}\% \text{ In})} = (3.76 - 9.23 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.26, (569-1080 \text{ K}) \quad (19)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-40 \text{ мас.}\% \text{ In})} = (4.17 - 9.38 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.27, (566-1023 \text{ K}) \quad (20)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-70 \text{ мас.}\% \text{ In})} = (5.23 - 9.96 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.21, (566-1025 \text{ K}) \quad (21)$$

Активность урана в Ga–In сплавах практически совпадает с активностью в галлии, рис. 2, только при повышенных температурах наблюдается небольшое увеличение активности урана с увеличением содержания индия в сплаве до 70 мас. %. Таким образом, уран в сплавах U–Ga–In действительно преимущественно взаимодействует с галлием.

Температурные зависимости коэффициентов активности гамма-урана в галлии, индии и их сплавах описываются следующими уравнениями (все зависимости, кроме (23) получены по разности температурных зависимостей активности и растворимости, уравнение (23) получено по результатам электрохимических измерений гомогенных сплавов):

$$\lg \gamma_{\gamma-U(Ga)} = 2.77 - 5.91 \cdot 10^3 T^{-1}, (573-1073 \text{ K}) \quad (22)$$

$$\lg \gamma_{\gamma-U(Ga-21.8 \text{ мас.}\% \text{ In})} = 4.11 - 6.79 \cdot 10^3 T^{-1}, (574-1076 \text{ K}) \quad (23)$$

$$\lg \gamma_{\gamma-U(Ga-21.8 \text{ мас.}\% \text{ In})} = 3.94 - 6.39 \cdot 10^3 T^{-1}, (573-1073 \text{ K}) \quad (24)$$

$$\lg \gamma_{\gamma-U(Ga-40 \text{ мас.}\% \text{ In})} = 7.53 - 8.02 \cdot 10^3 T^{-1}, (573-703 \text{ K}) \quad (25)$$

$$\lg \gamma_{\gamma-U(Ga-40 \text{ мас.}\% \text{ In})} = 2.01 - 4.13 \cdot 10^3 T^{-1}, (703-983 \text{ K}) \quad (26)$$

$$\lg \gamma_{\gamma-U(Ga-70 \text{ мас.}\% \text{ In})} = 10.11 - 9.35 \cdot 10^3 T^{-1}, (573-683 \text{ K}) \quad (27)$$

$$\lg \gamma_{\gamma-U(\text{Ga}-70 \text{ мас.}\% \text{In})} = 5.49 - 6.20 \cdot 10^3 T^{-1}, (683-1023 \text{ K}) \quad (28)$$

$$\lg \gamma_{\gamma-U(\text{In})} = 4.42 - 3.30 \cdot 10^3 T^{-1}, (603-793 \text{ K}) \quad (29)$$

$$\lg \gamma_{\gamma-U(\text{In})} = 0.80 - 4.42 \cdot 10^2 T^{-1}, (793-1073 \text{ K}) \quad (30)$$

Увеличение содержания индия в сплаве приводит к возрастанию коэффициентов активности урана.

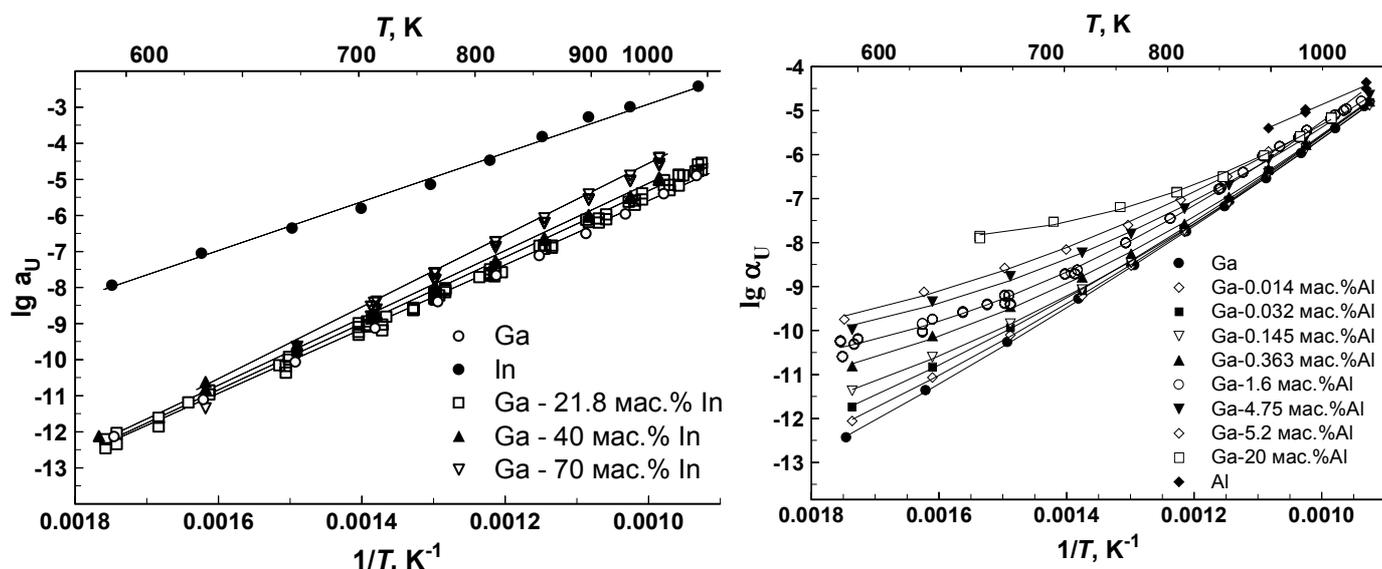


Рисунок 2 – Активность гамма-урана в сплавах Ga–In (слева) и Ga–Al (справа)

Уран в сплавах с Al и смесями Ga–Al. Растворимость урана определяли в галлий–алюминиевых сплавах, содержащих 1.6, 5 и 20 мас. % Al. Полученные разными методами результаты хорошо согласуются между собой. Температурные зависимости растворимости урана в Ga–Al сплавах не могут быть линеаризованы в координатах  $\lg(X_U) = f(1/T)$  во всем исследованном температурном диапазоне. Следующие уравнения наиболее точно описывают экспериментальные данные:

$$\lg X_{U(\text{Ga}-1.6 \text{ мас.}\% \text{Al})} = (-3.046 - 0.925 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.31, (295-583 \text{ K}) \quad (31)$$

$$\lg X_{U(\text{Ga}-1.6 \text{ мас.}\% \text{Al})} = (0.772 - 3.102 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.31, (583-1073 \text{ K}) \quad (32)$$

$$\lg X_{U(\text{Ga}-5 \text{ мас.}\% \text{Al})} = (-2.239 - 1.232 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.11, (424-574 \text{ K}) \quad (33)$$

$$\lg X_{U(\text{Ga}-5 \text{ мас.}\% \text{Al})} = (0.425 - 2.791 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.11, (574-1026 \text{ K}) \quad (34)$$

$$\lg X_{U(\text{Ga}-20 \text{ мас.}\% \text{Al})} = (-0.165 - 2.017 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.12, (619-1029 \text{ K}) \quad (35)$$

С увеличением содержания алюминия в сплаве растворимость урана возрастает.

Вероятно, в сплавах U–Ga–Al уран взаимодействует с обоими компонентами растворителя.

Активность урана в системе U–Al (как выше, так и ниже температуры плавления алюминия), определенная в данной работе, оказалась несколько выше, чем указывалось ранее [3]. В сплавах на основе смесей Ga–Al увеличение содержания алюминия приводит к увеличению активности урана, рис. 2. Наиболее явно этот эффект проявляется при пониженных температурах. Следующие уравнения наиболее близко описывают экспериментальные данные для температурных зависимостей активности  $\gamma$ -урана:

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-0.014 \text{ мас.\%Al})} = (2.13 - 8.20 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.05, (576-823 \text{ K}) \quad (36)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-0.014 \text{ мас.\%Al})} = (4.63 - 10.21 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.10, (823-1081 \text{ K}) \quad (37)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-0.032 \text{ мас.\%Al})} = (1.26 - 7.50 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.09, (576-770 \text{ K}) \quad (38)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-0.032 \text{ мас.\%Al})} = (4.21 - 9.77 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.09, (770-1081 \text{ K}) \quad (39)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-0.145 \text{ мас.\%Al})} = (0.04 - 6.60 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.14, (576-770 \text{ K}) \quad (40)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-0.145 \text{ мас.\%Al})} = (4.01 - 9.64 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.09, (770-1081 \text{ K}) \quad (41)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-0.363 \text{ мас.\%Al})} = (-0.81 - 5.78 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.13, (576-770 \text{ K}) \quad (42)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-0.363 \text{ мас.\%Al})} = (3.81 - 9.35 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.14, (770-1081 \text{ K}) \quad (43)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-1.6 \text{ мас.\%Al})} = (-2.43 - 4.56 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.25, (570-723 \text{ K}) \quad (44)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-1.6 \text{ мас.\%Al})} = (3.66 - 8.94 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.10, (723-1066 \text{ K}) \quad (45)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-4.8 \text{ мас.\%Al})} = (-1.08 - 5.15 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.13, (576-823 \text{ K}) \quad (46)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-4.8 \text{ мас.\%Al})} = (3.61 - 8.96 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.11, (823-1081 \text{ K}) \quad (47)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-5 \text{ мас.\%Al})} = (-2.59 - 3.47 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.08, (651-866 \text{ K}) \quad (48)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-5 \text{ мас.\%Al})} = (2.59 - 7.89 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.04, (866-1015 \text{ K}) \quad (49)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-5.2 \text{ мас.\%Al})} = (-1.45 - 4.75 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.10, (572-767 \text{ K}) \quad (50)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-5.2 \text{ мас.\%Al})} = (2.22 - 7.55 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.09, (767-975 \text{ K}) \quad (51)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-20 \text{ мас.\%Al})} = (-2.59 - 3.47 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.08, (651-866 \text{ K}) \quad (52)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-20 \text{ мас.\%Al})} = (2.59 - 7.89 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.04, (866-1015 \text{ K}) \quad (53)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Al)} = (1.43 - 6.30 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.14, (933-1075 \text{ K}) \quad (54)$$

Рентгенофазовый анализ ИМС урана, равновесных со сплавами на основе Ga–Al (1.6, 5 и 20 мас. % Al) показал наличие интерметаллидов изоструктурных с  $UGa_3$ . Параметр кристаллической решетки ИМС линейно возрастает от  $UGa_3$  до  $UAl_3$  с увеличением мольной доли алюминия в сплаве. Такое поведение, вместе с наблюдаемым увеличением

активности урана в сплавах с ростом концентрации алюминия позволяют сделать вывод об образовании в системе равновесного с жидкой фазой твердого раствора  $U(Ga_xAl_{1-x})_3$ .

Температурные зависимости коэффициентов активности урана в сплавах на основе смесей Ga–Al могут быть описаны полиномиальными уравнениями:

$$\lg \gamma_{\gamma-U(Ga-1.6 \text{ мас. \% Al})} = (7.51 - 1.42 \cdot 10^4 T^{-1} + 3.74 \cdot 10^6 T^{-2}) \pm 0.02, (573-1073 \text{ K}) \quad (55)$$

$$\lg \gamma_{\gamma-U(Ga-5 \text{ мас. \% Al})} = (7.846 - 1.486 \cdot 10^4 T^{-1} + 4.173 \cdot 10^6 T^{-2}) \pm 0.005, (573-1025 \text{ K}) \quad (56)$$

$$\lg \gamma_{\gamma-U(Ga-20 \text{ мас. \% Al})} = (29.090 - 6.798 \cdot 10^4 T^{-1} + 4.653 \cdot 10^7 T^{-2} - 1.078 \cdot 10^{10} T^{-3}) \pm 0.005, (650-1025 \text{ K}) \quad (57)$$

*Уран в сплавах с Sn и эвтектической смесью Ga–Sn.* Растворимость урана в сплаве Ga–Sn (13.5 мас. %) определяли в интервале 293–1073 К методом отстаивания двухфазных сплавов. Полученная температурная зависимость растворимости во всем исследованном температурном интервале может быть описана двумя уравнениями:

$$\lg X_{U(Ga-Sn \text{ 13.5 мас. \%})} = (-1.91 - 1.75 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.25, (293 - 593 \text{ K}) \quad (58)$$

$$\lg X_{U(Ga-Sn \text{ 13.5 мас. \%})} = (0.46 - 3.16 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.12, (593 - 1075 \text{ K}) \quad (59)$$

Растворимость урана в эвтектическом сплаве Ga–Sn близка к растворимости урана в галлии. Лишь при температурах ниже около 520 К растворимость урана в Ga–Sn становится заметно ниже, чем в индивидуальном галлии.

Активность урана в сплавах с оловом и Ga–Sn определяли методом ЭДС. Температурные зависимости активности  $\gamma$ -U в интервале 571–1016 К в сплавах U–Ga–Sn и 569–1025 К в сплавах U–Sn описываются следующими уравнениями:

$$\lg a_{\gamma-U(Ga-Sn \text{ 13.5 мас. \%})} = (3.17 - 8.91 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.18 \quad (60)$$

$$\lg a_{\gamma-U(Sn)} = (3.11 - 8.79 \cdot (10)^3 T^{-1}) \pm 0.18 \quad (61)$$

Активность урана в сплавах с Ga, Sn и Ga–Sn в исследованном температурном диапазоне практически одинакова. Рентгенофазовый анализ ИМС урана, равновесных с эвтектическим сплавом Ga–Sn (13.5 мас. % Sn) показал наличие только фазы

изоструктурной с  $UGa_3$ . Параметр решетки данного ИМС оказался больше, чем у  $UGa_3$ , но меньше, чем у  $USn_3$ , что указывает на вероятное образование твердого раствора  $U(Ga_xSn_{1-x})_3$ .

Определенные по разности температурных зависимостей активности и растворимости урана коэффициенты активности гамма-урана в сплавах на основе эвтектической смеси Ga–Sn при 571–1016 К и олова при 569–1025 К описываются следующими уравнениями:

$$\lg\gamma_{\gamma-U(Ga-Sn)} = (0.07 - 1.43 \cdot 10^3 T^{-1}) \pm 0.18 \quad (62)$$

$$\lg\gamma_{\gamma-U(Sn)} = (2.62 - 6.13 \cdot 10^3 T^{-1} + 1.00 \cdot 10^6 T^{-2}) \pm 0.21 \quad (63)$$

Коэффициенты активности урана в сплавах на основе эвтектической смеси Ga–Sn очень близки к коэффициентам активности урана в сплавах U–Ga и ниже, чем в сплавах U–Sn. Разница коэффициентов активности урана в галлийсодержащих системах (на основе Ga или Ga–Sn) и в сплавах с оловом возрастает с понижением температуры.

В **пятой главе** приведены результаты расчетов коэффициентов разделения (КР) пары Nd/U в системе «эвтектический расплав LiCl–KCl–CsCl – жидкий металл (сплав)», для металлических систем, исследованных в настоящей работе, с использованием литературных данных о термодинамических свойствах неодима. Неодим был выбран как представитель продуктов деления из группы редкоземельных элементов. Для расчета КР применимо выражение [5]:

$$\ln\theta_{U/Nd} = \frac{n \cdot F}{(R \cdot T)} (E_{Nd}^* - E_U^*) + (\ln\gamma_U - \ln\gamma_{Nd}) \quad (64)$$

Расчёты показали, что КР возрастает с уменьшением температуры. Наибольшие коэффициенты разделения (около  $10^5$ – $10^6$ ) могут быть достигнуты при использовании эвтектических сплавов Ga–In и Ga–Sn.

Экспериментально процесс разделения урана и неодима изучали на примере системы «расплав LiCl–KCl–CsCl – эвтектический сплав Ga–In». Эксперименты проводили при 725–735 К в статическом режиме (без перемешивания фаз), варьируя содержание U и Nd в солевой и металлической фазах. Предварительно было установлено, что система достигает стационарного состояния примерно за 5 ч. Достижимый КР определяли на основании результатов химического анализа солевой и металлической фаз по формуле:

$$\Theta = \frac{C_{\text{Nd(III)}} \cdot x_{\text{U}}}{C_{\text{U(III)}} \cdot x_{\text{Nd}}}, \quad (65)$$

где  $x$  и  $C$  – мольная доля элемента в металлическом сплаве и мольная доля элемента в солевом расплаве, соответственно. Полученные результаты представлены в таблице. Видно, что при протекании процесса в статическом режиме достигаемые КР имеют порядок  $10^2$ . Теоретических значений КР удастся достичь при задании урана в металлическую фазу, а неодима в солевую (последняя строка в таблице), что подтверждает достоверность полученных в данной работе значений термодинамических величин.

Таблица – Экспериментальные значения коэффициентов разделения неодима и урана ( $\Theta$ ), полученные в результате проведения обменного процесса в системе «расплав LiCl–KCl–CsCl – сплав Ga–In (21.8 мас. % In)»

Начальная концентрация элемента, мас. %				Конечная концентрация элемента, мас. %				T, К	Время, ч	$\Theta$
Солевой расплав LiCl–KCl–CsCl		Эвтектический сплав Ga–In		Солевой расплав LiCl–KCl–CsCl		Эвтектический сплав Ga–In				
Nd	U	Nd	U	Nd	U	Nd	U			
0	0.85	0.891	0	0.387	0.0085	0.177	0.60	735	13	160
0	0.85	0.971	0	0.307	0.0055	0.169	0.778	735	27	260
0	1.30	0.538	0	0.407	0.485	0.001	0.579	737	13	490
0	3.26	3.64	0	1.11	0.034	0.669	3.70	722	12	190
0.425	1.16	2.98	0	1.13	0.01	1.79	1.340	724	12	85
1.59	0	0	~12	1.30	0.030	0.001	11.4	738	13	$4.7 \cdot 10^5$

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В работе определены температурные зависимости условных стандартных электродных потенциалов урана и окислительно-восстановительных потенциалов U(III)/U(IV) в расплаве эвтектической смеси LiCl–KCl–CsCl в интервале 573–1073 К, установлен механизм процессов перезаряда ионов U(IV)/U(III) и разряда U(III)/U(0). На основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические характеристики хлоридов урана(III) и (IV) в указанном солевом расплаве. Независимыми методами впервые определены коэффициенты диффузии хлоридных ионов урана(III) и (IV) в расплаве LiCl–KCl–CsCl.

2. Измерены электронные спектры поглощения расплавов на основе

эвтектической смеси  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$ , содержащих хлоридные ионы урана(III) и (IV), в интервале 573–1073 К, рассчитаны величины коэффициентов молярного поглощения, выполнено отнесение полос поглощения, наблюдаемых в экспериментальных спектрах, электронным переходам. Показано, что с увеличением температуры интенсивность спектральных полос уменьшается. Полученные в работе данные не противоречат образованию в расплаве шестикоординированных комплексных ионов  $\text{UCl}_6^{3-}$  и  $\text{UCl}_6^{2-}$  для урана(III) и (IV), соответственно.

3. Независимыми методами определена растворимость урана в металлических сплавах на основе бинарных смесей Ga–Al (с содержанием Al 1.6, 5 и 20 мас. %), Ga–In (с содержанием In 21.8, 40 и 70 мас. %), Ga–Sn (с содержанием Sn 13.5 мас. %), а также уточнена растворимость урана в жидких галлии и индии. Измерения были выполнены от 298 К (или температуры плавления сплава) до 1073 К. На основании полученных данных уточнены линии ликвидуса в фазовых диаграммах двойных систем U–Ga и U–In со стороны легкоплавкого металла. Установлено влияние содержания алюминия или индия в сплавах Ga–Al или Ga–In на растворимость урана: повышение содержания алюминия в сплаве Ga–Al приводит к увеличению растворимости урана, а повышение содержания индия в сплаве Ga–In – к снижению растворимости урана.

4. Определены основные термодинамические характеристики урана (активность и коэффициенты активности) в сплавах Ga–Al (1.6, 5 и 20 мас. % Al), Ga–In (21.8, 40 и 70 мас. % In), Ga–Sn (13.5 мас. % Sn) в интервале 573–1073 К, а также активность урана в сплавах Ga–Al, содержащих 0.014, 0.032, 0.145, 0.363, 4.75 и 5.2 мас. % Al. Определено влияние природы и концентрации второго легкоплавкого металла на термодинамические характеристики урана в сплавах U–Ga–Me (Me = Al, In, Sn). Доказано, что в сплавах U–Ga–In уран преимущественно взаимодействует с галлием, а в сплавах U–Ga–Al уран взаимодействует как с галлием, так и с алюминием. Из-за близости величин активности урана в сплавах с Ga, Sn и Ga–Sn окончательного заключения о характере межчастичного взаимодействия сделать не удалось. Вероятно, уран в сплавах U–Ga–Sn взаимодействует как с галлием, так и с оловом. Уточнены активность и коэффициенты активности урана в сплавах с галлием, индием, алюминием и оловом в широком температурном интервале. Рассчитаны термодинамические функции (парциально-молярные и избыточные) урана в двухфазных и гомогенных сплавах на основе индивидуальных Ga, In, Al, Sn, а также двойных смесей Ga–In, Ga–Al различного состава и Ga–Sn эвтектического состава.

5. Полученные в работе экспериментальные данные по термодинамическим свойствам урана и его соединений в солевом эвтектическом расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  и в

сплавах с Ga, In, Al, Sn и смесями Ga–Al, Ga–In, Ga–Sn являются достаточными для описания и прогнозирования физико-химических процессов с участием данного элемента в выбранных средах, в том числе для проведения расчетов коэффициентов разделения урана с другими элементами в системе «солевой расплав LiCl–KCl–CsCl – жидкий металл» (для любой из указанных металлических фаз). На основании полученных экспериментальных результатов по электрохимическим и термодинамическим свойствам урана и литературных данных по свойствам неодима был выполнен расчёт коэффициентов разделения пары Nd/U на жидкометаллических сплавах на основе Ga, In, Sn, Ga–In (21.8, 40. 70 мас. % In), Ga–Al (1.6 мас. Al), Ga–Sn (13.5 мас. % Sn) в широком температурном интервале (определяемом имеющимися в литературе данными по свойствам неодима). Установлено влияние состава металлической фазы и рассмотрено влияние состава солевой фазы на величину коэффициента разделения. Показано, что максимальный коэффициент разделения Nd/U достигается при использовании жидкометаллического сплава, в котором разница коэффициентов активности урана и неодима минимальна. Наиболее перспективными сплавами для разделения урана и неодима при температурах ниже 850 К являются эвтектические смеси Ga–Sn и Ga–In, а также галлий. Экспериментально определены коэффициенты разделения неодима и урана в системе «солевой расплав LiCl–KCl–CsCl – металлический сплав Ga–In (21.8 мас. % In)». Показано, что проведение обменного процесса в статических условиях малоэффективно, достигаемые коэффициенты разделения не превышают  $n \cdot 10^2$ , что достаточно для переработки топлива реакторов на быстрых нейтронах, но недостаточно для топлива тепловых реакторов. Перемешивание фаз может способствовать интенсификации процесса, но электрохимическое разделение на жидкометаллических электродах, по всей видимости, является предпочтительным. Результаты экспериментов по разделению Nd и U, выполненных в условиях, приближающихся к равновесным, согласуются с результатами термодинамических расчетов (достигнутый КР составил  $n \cdot 10^5$ ), что подтверждает надежность и достоверность полученных в работе данных.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

***Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:***

1. Волкович, В. А. Исследование методом ЭДС растворимости урана в эвтектическом сплаве галлий–индий / В. А. Волкович, **Д. С. Мальцев**, Л. Ф. Ямщиков, А. Г. Осипенко, С. П. Распопин, М. В. Кормилицын // *Расплавы*. – 2012. – № 5. – С. 80–87 (0.5 п.л./0.2 п.л.).

2. Мальцев, Д. С. Электродные потенциалы серебра в эвтектическом расплаве LiCl–KCl–CsCl / **Д. С. Мальцев**, В. А. Волкович, Е. Н. Владыкин, Б. Д. Васин // *Расплавы*. – 2014. – № 6. – С. 36–40 (0.31 п.л./0.18 п.л.).

3. Мальцев, Д. С. Электродные потенциалы урана в расплаве эвтектической смеси LiCl–KCl–CsCl / **Д. С. Мальцев**, В. А. Волкович, Е. Н. Владыкин, Б. Д. Васин // *Расплавы*. – 2015. – №4. – С. 63–69 (0.44 п.л./0.2 п.л.).

***Статьи в журналах, входящих в базы цитирования Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts:***

4. Volkovich, V. A. Uranium activity and solubility in liquid Ga–In eutectic alloy: An electrochemistry study / V. A. Volkovich, **D. S. Maltsev**, L. F. Yamshchikov, A. G. Osipenko, S. P. Raspopin, M. V. Kormilitsyn // *ECS Transactions*. – 2012. – Vol. 50. – No 11. – P. 497–505 (0.56 п.л./0.16 п.л.).

5. Volkovich, V. A. Thermodynamic properties of uranium in Ga–In based alloys / V. A. Volkovich, **D. S. Maltsev**, L. F. Yamshchikov, S. Yu. Melchakov, A. V. Shchetinskiy, A. G. Osipenko, M. V. Kormilitsyn // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – Vol. 438. – P. 94–98 (0.31 п.л./0.12 п.л.).

6. Volkovich, V. A. Study of uranium solubility in gallium–indium eutectic alloy by emf method / V. A. Volkovich, **D. S. Maltsev**, L. F. Yamshchikov, A. G. Osipenko, S. P. Raspopin, M. V. Kormilitsyn // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2013. – №2. – P. 106–111 (0.55 п.л./0.18 п.л.).

7. Maltsev, D. S. An electrochemical study of uranium (III) and (IV) species in fused alkali chlorides / **D. S. Maltsev**, V. A. Volkovich, E. N. Vladykin, B. D. Vasin // *ECS Transactions*. – 2014. – Vol. 64. – No 4. – P. 357–367 (0.69 п.л./0.25 п.л.).

8. Melchakov, S. Yu. Separation of uranium and lanthanides in a fused salt – liquid gallium based alloy system / S. Yu. Melchakov, **D. S. Maltsev**, V. A. Volkovich, L. F. Yamshchikov, A. G. Osipenko // *ECS Transactions*. – 2014. – Vol. 64. – No 4. – P. 369–375 (0.44 п.л./0.09 п.л.).

9. Volkovich, V. A. Thermodynamic properties of uranium in liquid gallium, indium and their alloys / V. A. Volkovich, **D. S. Maltsev**, L. F. Yamshchikov, A. G. Osipenko // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 464. – P. 263–269 (0.44 п.л./0.13 п.л.).

10. Volkovich, V. A. Thermodynamic properties of uranium in gallium–aluminium based alloys / V. A. Volkovich, **D. S. Maltsev**, L. F. Yamshchikov, A. V. Chukin, V. V. Smolenski, A. V. Novoselova, A. G. Osipenko // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 465. – P. 153–160 (0.5 п.л./0.16 п.л.).

***Публикации в прочих научных изданиях:***

11. Мальцев, Д. С. Электрохимические свойства урана в расплаве в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития, калия и цезия / **Д. С. Мальцев**, В. А. Волкович, Е. Н. Владыкин, П. Ю. Лихачёв, Д. А. Поскрjakов // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов: Материалы XVI Рос. конф. (с междунар. участием). – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2013. – Т. 1. – С. 196–198 (0.13 п.л./0.06 п.л.).

12. Ямщиков, Л. Ф. Термодинамические свойства редкоземельных элементов и урана в жидкометаллических сплавах на основе эвтектической смеси галлия и индия / Л. Ф. Ямщиков, В. А. Волкович, В. А. Иванов, А. В. Щетинский, А. С. Дедюхин, **Д. С. Мальцев**, С. Ю. Мельчаков, А. Г. Осипенко, М. В. Кормилицын // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов: Материалы XVI Рос. конф. (с междунар. участием). – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2013. – Т. 1. – С. 406–408 (0.13 п.л./0.05 п.л.).

13. Мальцев, Д. С. Термодинамические свойства урана в расплаве LiCl–KCl–CsCl / **Д. С. Мальцев**, Е. Н. Владыкин, П. Ю. Лихачёв, Д. А. Поскрjakов, В. А. Волкович // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XXIII Рос. мол. науч. конф. – Екатеринбург: Издательство Урал. ун-та, 2013. – С. 321–322 (0.13 п.л./0.08 п.л.).

14. Volkovich, V. Solubility of uranium and lanthanum in Ga-In eutectic based alloys at 25–800 °C / V. Volkovich, A. Schetinskii, **D. Maltsev**, A. Dedyukhin, L. Yamshchikov, S. Melchakov, V. Ivanov, A. Osipenko, S. Raspopin, M. Kormilitsyn // Abstracts of the 9-th International Conference on the Chemistry and Physics of the Actinide Elements Actinides-2013. – Karlsruhe, 2013. – P. 68 (0.06 п.л./0.032 п.л.).

15. Maltsev, D. Electrochemical and thermodynamic properties of uranium in low melting LiCl–KCl–CsCl eutectic / **D. Maltsev**, V. Volkovich, E. Vladykin, B. Vasin // Abstracts of the

9-th International Conference on the Chemistry and Physics of the Actinide Elements Actinides-2013. – Karlsruhe, 2013. – P. 31 (0.06 п.л./0.034 п.л.).

16. Volkovich, V. A. Activity and solubility of uranium in gallium, indium and gallium–indium based alloys / V. A. Volkovich, **D. S. Maltsev**, L. F. Yamshchikov, A. G. Osipenko, I. B. Polovov, M. V. Kormilitsyn // Abstracts of the 247th ACS National Meeting & Exposition. – Dallas: American Chemical Society, 2014. – PHYS–362 (0.06 п.л./0.034 п.л.).

17. Maltsev, D. S. Uranium electrochemical behavior and properties in LiCl–KCl–CsCl eutectic melt / **D. S. Maltsev**, V. A. Volkovich, E. N. Vladykin, I. B. Polovov, B. D. Vasin // Abstracts of the 247th ACS National Meeting & Exposition. – Dallas: American Chemical Society, 2014. – INOR–646 (0.06 п.л./0.034 п.л.).

18. Мельчаков, С. Ю. Коэффициенты разделения урана и лантанидов (Pr, Nd) в системе «расплав LiCl–KCl–CsCl – жидкий галлий, индий или их эвтектический сплав / С. Ю. Мельчаков, **Д. С. Мальцев**, В. А. Волкович, Л. Ф. Ямщиков, А. Г. Осипенко, М. А. Русаков // Материалам II Международной научной конференции «Исследования основных направлений технических и физико-математических наук». – Волгоград: Изд-во «Научное обозрение», 2014. – С. 52–55 (0.24 п.л./0.06 п.л.).

19. Melchakov, S. Yu. Separation factors of U and Pr or Nd in LiCl–KCl–CsCl melt – liquid gallium, indium or gallium-indium eutectic alloy system / S. Yu. Melchakov, **D. S. Maltsev**, V. A. Volkovich, L. F. Yamshchikov, A. G. Osipenko, M. V. Kormilitsyn // Abstracts of the 44<sup>emes</sup> Journees des Actinides. – Ein Gedi, 2014. – P. 126–127 (0.13 п.л./0.05 п.л.).

20. Мальцев, Д.С. Термодинамика урана в жидкометаллических сплавах на основе галлия / **Д.С. Мальцев**, В.А. Волкович, Л.Ф. Ямщиков, А.Г. Осипенко // Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии: материалы II межд. научно-техн. конф. – Екатеринбург: изд-во Урал. ун-та, 2014. – С. 19–23 (0.31 п.л./0.13 п.л.).

21. Melchakov, S.Y. Thermodynamic modeling and experimental verification of f-elements separation employing Ga-Sn eutectic alloys / S.Y. Melchakov, **D.S. Maltsev**, V.A. Volkovich, L.F. Yamshchikov, D.G. Lisienko, M.A. Rusakov // Abstracts of the 249th ACS National Meeting & Exposition. – Denver: American Chemical Society, 2015. – PHYS–466 (0.06 п.л./0.01 п.л.).

22. Мальцев, Д.С. Термодинамика урана в эвтектическом сплаве Ga–Sn / **Д.С. Мальцев**, В.А. Волкович, Л.Ф. Ямщиков, А.В. Чукин // II Межд. молодежная научная конф. «Физика, технологии инновации»: Тезисы докладов. – Екатеринбург: УрФУ, 2015. – С. 195–196 (0.13 п.л./0.04 п.л.).

23. Мальцев, Д.С. Термодинамические свойства урана в эвтектическом расплаве Ga–Sn / Д.С. Мальцев, В.А. Волкович, Л.Ф. Ямщиков, А.В. Чукин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XXV Рос. мол. науч. конф. – Екатеринбург: Издательство Урал. ун-та, 2015. – С. 216–217 (0.13 п.л./0.08 п.л.).

#### **Список использованных источников**

1. Simpson, M. F. Nuclear Fuel Reprocessing / M. F. Simpson, J. D. Law. – Idaho National Laboratory, 2010. – 33 p.
2. Wilkinson, W. D. Uranium metallurgy. Vol. 2. Uranium corrosion and alloys [Текст] / W. D. Wilkinson. – New York: Interscience Publishers, Inc. , 1962. – 734 p.
3. Лебедев, В. А. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов [Текст] / В. А. Лебедев, В. И. Кобер, Л. Ф. Ямщиков. – Челябинск: Metallurgy, 1989. – 335 с.
4. ASM Binary Phase Diagrams [электронный ресурс]. – Кливленд : ASM, 1966. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – ISBN 0-87170-562-1
5. Лебедев, В. А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах [Текст] / В. А. Лебедев. – Челябинск: Metallurgy, 1993. – 232 с.