

0- 812371

На правах рукописи



МЕЛЬЧАКОВ Станислав Юрьевич

**РАЗДЕЛЕНИЕ ПРАЗЕОДИМА, НЕОДИМА, УРАНА НА СПЛАВАХ
Ga-In И Ga-Sn ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА В ХЛОРИДНЫХ
РАСПЛАВАХ**

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: доктор химических наук, профессор
Ямщиков Леонид Федорович

Официальные оппоненты: **Новоселова Алена Владимировна**,
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 организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», г. Томск

Защита состоится «22» сентября 2015 г. в 15⁰⁰ часов 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, зал Ученого совета (И-420).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан «16» июля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

 Ямщиков Леонид Федорович



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Будущее атомной энергетики в России неразрывно связано с вводом в эксплуатацию энергетических реакторов на быстрых нейтронах и разработкой методов пирохимической переработки маловыдержанного высокооблученного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), а также фракционирования ядерных отходов. Заданный вектор развития атомной промышленности позволит решить ряд важнейших задач: 1) нераспространение потоков ядерных материалов (обогащенного урана и плутония); 2) вовлечение в ядерный топливный цикл (ЯТЦ) высокоактивных минорных актинидов (МА) и нептуния; 3) замыкание ЯТЦ.

Обращение с маловыдержанным ОЯТ требует применения неводных методов его переработки, например, в системах «расплавленная соль – жидкий металл». Настоящая работа посвящена поиску перспективных жидкометаллических сред для пирохимической переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах, которые могут использоваться в пирохимической технологии переработки ОЯТ в расплавах солей и металлов, позволяющих замкнуть ЯТЦ, тем самым решить актуальную проблему атомной энергетики.

Известно, что системы «солевой расплав – жидкий металлический сплав» являются наиболее подходящими для переработки высокоактивного маловыдержанного топлива реакторов на быстрых нейтронах. В качестве жидкометаллических сред наиболее перспективными являются как легкоплавкие индивидуальные металлы IIIA – VA подгрупп периодической таблицы, так и их сплавы [1]. Достоинствами таких систем являются термическая и радиационная устойчивость, жидкотекучее состояние легкоплавких металлов и их сплавов, позволяющие проводить в расплавленных средах физико-химические процессы при пониженных температурах в интервале 573–823 К.

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Ядерные энерготехнологии нового поколения» – проект «Прорыв» в рамках государственных контрактов Н.4х.46.90.11.1158, Н.4х.45.90.11.1097 и Н.4х.44.90.13.1096; ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 –

2020 годы», а также при финансовой поддержке фонда молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

Степень разработанности темы исследования. Разделение лантанидов и актинидов пирохимическими методами в системах «солевой расплав – жидкий металл» привлекает пристальное внимание ученых, работающих в России, США, ФРГ, Франции, Японии и других странах, начиная с 60-х годов прошлого века по настоящее время. Лучше всего изучены и разработаны процессы разделения 4f- и 5f-элементов при использовании жидкого кадмия в качестве металлического расплава. Однако, применение жидкого кадмия в одностадийных процессах переработки ОЯТ не позволяет достичь высоких значений коэффициентов разделения (КР) близких по свойствам 4f- и 5f-элементов. Достижимые значения КР при межгрупповом разделении актинидов и лантанидов на кадмии не превышают 10^3 [2].

Исследования, посвященные разделению f-металлов на жидком галлии, к настоящему времени единичны [3, 4] и проводились только при повышенных температурах 773-1073 К (КР \approx 100). Упоминаний где-либо о возможности применения эвтектических сплавов на основе галлия в пирохимических технологиях переработки ОЯТ нами не обнаружено.

Важной и необходимой предпосылкой для разработки пирохимических технологий переработки ОЯТ, фракционирования ядерных отходов и получения «чистого топлива» является термодинамическое обоснование целесообразности разделения продуктов деления и делящихся материалов в системах «солевой расплав – жидкий металлический сплав». Сведения о термодинамических свойствах лантанидов и актинидов в жидкометаллических эвтектических сплавах Ga-In и Ga-Sn в отечественной и зарубежной литературе отсутствовали. Это не позволяет оценить возможность использования данных сплавов в пирохимических технологиях переработки ОЯТ, а также фракционирования ядерных отходов.

Цель работы состояла в исследовании термодинамических свойств систем «солевой расплав – жидкий металл» разделения некоторых продуктов деления (Pr, Nb) и делящихся материалов (U) на биметаллических жидких сплавах Ga-In и Ga-Sn.

Для достижения поставленной цели были поставлены и реализованы следующие задачи:

1) найти, систематизировать и обобщить сведения о термодинамических характеристиках некоторых редкоземельных металлов (РЗМ) (*Pr*, *Nd*) и урана в сплавах с легкоплавкими металлами (*Ga*, *In*, *Sn*, *Bi*);

2) получить температурные зависимости активности, коэффициентов активности, растворимости празеодима и неодима в эвтектических сплавах галлий-индий и галлий-олово; рассчитать термодинамические функции празеодима и неодима в изученных сплавах; экспериментально проверить значения термодинамических функций РЗМ в жидких галлии, индии и висмуте и сравнить с данными других исследователей;

3) на примере неодима установить влияние концентрации второго легкоплавкого металла в сплавах *Ga-In* на растворимость в них лантанидов;

4) по термодинамическим данным рассчитать коэффициенты разделения неодима и празеодима, неодима и урана на эвтектических сплавах *Ga-In* и *Ga-Sn* и рекомендовать наиболее перспективный сплав для эффективного разделения *f*-элементов в одностадийном процессе;

5) экспериментально проверить возможность внутригруппового (*Pr/Nd*) и межгруппового (*Nd/U*) разделения *f*-элементов в расплавах солей и металлов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Температурные зависимости активности, коэффициентов активности, растворимости празеодима и неодима в расплавах *Ga-In* и *Ga-Sn* эвтектического состава в интервале 573–1073 К получены впервые. Определены изменения парциальных и избыточных парциальных энтальпии, энтропии, энергии Гиббса празеодима и неодима в двухфазных и гомогенных эвтектических сплавах *Ga-In* и *Ga-Sn*. В интервале 573–1073 К уточнены термодинамические функции празеодима и неодима в двухфазных (Ж+ИМС) сплавах с индием и висмутом.

2. Впервые изучено влияние концентрации индия в сплавах *Ga-In*, содержащих 21,4; 40,0 и 70,0 мас.% *In*, на растворимость редкоземельных металлов (на примере неодима) в интервале 427–973 К. Обнаружено, что в исследованном температурном интервале растворимость неодима в галлий-

индиевых сплавах не описывается линейной зависимостью $\lg X = f(1/T)$ и закономерно уменьшается с увеличением доли индия в сплавах *Ga-In*.

3. На основании полученных и имеющихся в литературе термодинамических данных рассчитаны значения коэффициентов разделения пар элементов «*Nd/Pr*», «*Nd/U*» на эвтектических сплавах *Ga-In* и *Ga-Sn*. Проведена верификация КР этих пар элементов в системе «хлоридный солевой расплав – жидкий эвтектический сплав *Ga-Sn*». Доказано, что на обоих эвтектических сплавах внутригрупповое разделение 4*f*-элементов (*Pr* и *Nd*) невозможно. Тогда как межгрупповое разделение 4*f*- и 5*f*-элементов (*Nd* и *U*) на эвтектическом сплаве *Ga-Sn* проходит весьма результативно с КР $\approx 10^5 - 10^6$.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость работы заключается в получении фундаментальных данных о термодинамических свойствах лантанидов цериевой подгруппы (*Pr*, *Nd*) в бинарных сплавах *Ga-In* и *Ga-Sn*, в формировании адекватной модели поведения некоторых компонентов ОЯТ (на примере *Pr*, *Nd*, *U*) в солевых хлоридных расплавах на жидкометаллических подложках.

Практическая значимость заключается в экспериментальной проверке и подтверждении целесообразности извлечения делящихся материалов галлийсодержащими жидкометаллическими сплавами из солевых хлоридных расплавов. Достигнутые значения КР $\approx 10^5 - 10^6$ позволяют обеспечить практически полное межгрупповое разделение 4*f*- и 5*f*-элементов в одностадийном процессе.

Методология и методы исследования. Активность празеодима и неодима в сплавах определяли методом электродвижущих сил (ЭДС) с использованием современного оборудования: универсального потенциостата/гальваностата *Autolab PGStat 302N* и прецизионного вольтметра *Актакон АМ-1038*. Растворимость РЗМ в галлийсодержащих сплавах определяли методом высокотемпературного отбора проб после длительного изотермического отстаивания в комбинации с методом высокотемпературной фильтрации. Верификацию внутригруппового разделения (*Pr* и *Nd*) и межгруппового разделения (*Nd* и *U*) *f*-элементов в системе «солевой хлоридный расплав –

галлиевый эвтектический сплав» проводили методом восстановительной экстракции по обменной реакции (в качестве восстановителя использовали более электроотрицательный металл в паре разделяемых элементов). Исследования шлифов кристаллов интерметаллических соединений (ИМС) проводили на оптическом микроскопе *Olympus GX71* в комплекте с встроенной цифровой видеокамерой. Рентгенофазовый анализ ИМС проводили на дифрактометре *PANanalytical XPERT PRO MPD*. Химический состав сплавов контролировали на масс-спектрометре *ELAN 9000*.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты определения термодинамических функций празеодима и неодима в сплавах с галлием, индием, висмутом, эвтектическими композициями галлий-индий и галлий-олово; сопоставление с данными других исследователей и анализ полученных данных.

2. Результаты определения растворимости неодима в бинарных сплавах *Ga-In*, содержащих 21,4; 40,0 и 70,0 мас.% индия, в интервале 324–1073 К; сведения о составе интерметаллических соединений, равновесных с изученными расплавами. Выводы о характере межчастичного взаимодействия празеодима и неодима с компонентами сплавов *Ga-In* и *Ga-Sn*.

3. Расчет значений КР пар химических элементов «Nd/Pr» и «Nd/U» на эвтектических сплавах *Ga-In* и *Ga-Sn* в хлоридных расплавах и результаты верификации коэффициентов разделения.

Степень достоверности и апробация результатов. Полученные в диссертации температурные зависимости термодинамических характеристик празеодима и неодима в сплавах с легкоплавкими металлами хорошо согласуются с данными, найденными другими авторами в более узких температурных интервалах. Исследования проводили с использованием современного лабораторного оборудования в инертной атмосфере. Результаты измерений термодинамических величин, коэффициентов разделения, рентгенофазовых исследований получены на современном поверенном оборудовании. Они хорошо воспроизводимы и статистически достоверны. Элементный контроль сплавов проводили в аккредитованной лаборатории «Аналитический испытательный

центр – Российская арбитражная лаборатория испытаний материалов ядерной энергетики», г. Екатеринбург.

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях: 1) «222nd Meeting of the Electrochemical Society», 7-12 октября 2012 г., Гонолулу, США; 2) «NuMat 2012: The Nuclear Materials Conference», 22-25 октября 2012 г., Осака, Япония; 3) XVI Российская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», 16-20 сентября 2013 г., Екатеринбург, Россия; 4) «44th Journées des Actinides», 24-28 апреля 2014 г., Эйнгеди, Израиль; 5) II Международная конференция «Исследования основных направлений технических и физико-математических наук», 10 мая 2014 г., Волгоград, Россия; 6) «226th Meeting of the Electrochemical Society», 5-9 октября 2014 г., Канкун, Мексика; 7) «NuMat 2014: The Nuclear Materials Conference», 27-30 октября 2014 г., Клеаруотер Бич, США; 8) «1st SACSESS International Workshop», 22-24 апреля 2015 г., Варшава, Польша.

Личный вклад автора. Постановка задач исследования, проектирование и изготовление экспериментальных ячеек, модернизация и обслуживание лабораторных стендов, планирование и проведение экспериментов, обработка, анализ и интерпретация полученных данных, подготовка текстов устных и стендовых докладов, написание научных статей на русском и английском языках проведены совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 работ, из них в научных журналах, входящих в перечень ВАК и представленных в базах цитирования РИНЦ - 5 статей; в иностранных журналах, представленных в базах цитирования *Scopus* и *Web of Science* - 6 статей. В прочих изданиях опубликованы тезисы 4-х докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 85 библиографических записей. Работа изложена на 167 страницах, содержит 53 рисунка, 21 таблицу, 1 приложение.

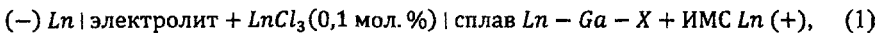
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе рассмотрена взаимосвязь между основными термодинамическими характеристиками растворенного металла в сплаве. Даны определения терминов, наиболее часто используемых в работе. Приведены формулы для расчетов парциальных термодинамических функций, активности, коэффициентов активности и коэффициентов разделения металлов в системах «солевой расплав – гомогенный жидкий металл». Представлены сведения о *Ga-In* (21,4 мас.% *In*; $T_{пл.} = 288,45$ К) и *Ga-Sn* (13,5 мас.% *Sn*; $T_{пл.} = 293,65$ К) эвтектических сплавах. Приведены данные о физических свойствах кристаллов (плотность, кристаллическая структура, параметры решеток) интерметаллических соединений (ИМС) лантанидов ($Ln = La, Ce, Pr, Nd$) и актинидов ($An = Th, U, Np, Pu$), равновесных с металлическими расплавами галлия, индия и олова. Обоснована возможность эффективного отделения жидкометаллических растворителей от равновесных с ними ИМС. Дано физико-химическое описание методов определения растворимости *f*-металлов в легкоплавких металлах и сплавах. Приведен литературный обзор актуальных научных работ по внутригрупповому и межгрупповому разделению *f*-элементов на жидких кадмии, цинке, олове, висмуте, галлии и алюминии.

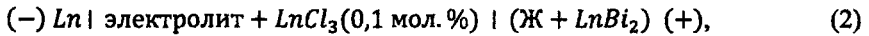
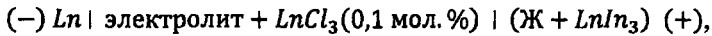
Во второй главе приведены данные об используемых в работе реактивах и веществах. Описаны методики приготовления жидкометаллических галлиевых сплавов с индием или оловом и эвтектических солевых хлоридных расплавов, содержащих ионы празеодима, неодима, урана. Приведены схемы ячеек, описание методик проведения измерений и выполнения экспериментов.

Активность *f*-металлов в сплавах можно определить методом ЭДС, измеряя температурную зависимость ЭДС (*E*) гальванического элемента (1):



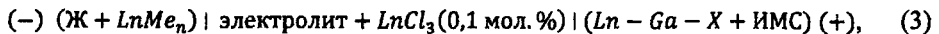
где *Ln-Ga-X* – эвтектический сплав *Ga-X* ($X = In$ или Sn), содержащий *Ln*.

Для минимизации протекания побочных процессов в элементе (1) эксперименты проводили в два этапа. На первом этапе измеряли электродвижущие силы гальванических элементов (2) между металлическим лантанидом ($Ln = Pr, Nd$) и двухфазным сплавом ($Ж + LnMe_n$), использованном в качестве электрода сравнения в элементе (3):



где ($Ж + LnMe_n$) - двухфазные сплавы; Ж = насыщенный Ln расплав In или Bi.

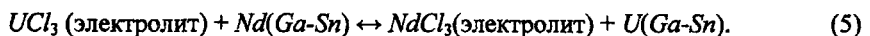
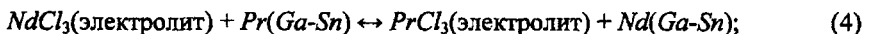
На втором этапе проводили измерение ЭДС гальванического элемента (3) относительно выбранных электродов сравнения ($Ж + LnMe_n$):



где $Ln-Ga-X$ - насыщенный лантанидом эвтектический расплав $Ga-In$ или $Ga-Sn$.

Зависимость $E = f(T)$ гальванического элемента (1) получали алгебраическим суммированием температурных зависимостей ЭДС гальванических элементов (2) и (3).

Верификацию значений коэффициентов разделения пар « Nd/Pr », « Nd/U » проводили на эвтектических сплавах $Ga-Sn$ методом восстановительной экстракции по обменным реакциям (4-5), задавая в разделяемой паре более электроотрицательный металл в эвтектический сплав $Ga-Sn$, а более электроположительный металл - в солевой хлоридный расплав:



Третья глава содержит результаты измерений активности, растворимости и коэффициентов активности празеодима и неодима в сплавах $Ga-In$ и $Ga-Sn$ эвтектического состава.

ЭДС гальванического элемента (2) для сплавов празеодима с висмутом ($Ж + PrBi_2$) в интервале 633–973 К описывается уравнением (6) с параметрами [5] компактной формы представления экспериментальных данных (КФПЭД):

$$E_{(Ж+PrBi_2)} = (928,5 - 0,238 T) \pm 1,98 \sqrt{44,6 \left(\frac{1}{156} + \frac{(T-807,0)^2}{1,4 \cdot 10^6} \right)}, \text{ мВ.} \quad (6)$$

В интервале 573–1073 К температурная зависимость ЭДС сплавов празеодима с индием ($Ж+PrIn_3$) в гальваническом элементе (2) описывается уравнением (7). При температурах выше 1069 К в значения ЭДС вносили термодинамическую поправку фазового перехода $\beta-Pr \rightarrow \alpha-Pr$.

$$E_{(Ж+PrIn_3)} = (833,2 - 0,303 T) \pm 1,98 \sqrt{75,4 \left(\frac{1}{110} + \frac{(T-800,7)^2}{1,5 \cdot 10^6} \right)}, \text{ мВ.} \quad (7)$$

В интервале 573–1073 К зависимость $E = f(T)$ гальванического элемента (2) для сплавов ($Ж + NdBi_2$) аппроксимируется уравнением (8):

$$E_{(Ж+NdBi_2)} = (875,4 - 0,194 T) \pm 1,98 \sqrt{68,30 \left(\frac{1}{110} + \frac{(T-843,1)^2}{1,95 \cdot 10^6} \right)}, \text{ мВ.} \quad (8)$$

Термодинамическую поправку на фазовые переходы для сплавов неодима не вводили ($T_{\beta-Nd \rightarrow \alpha-Nd} = 1128$ К). ЭДС сплавов ($Ж + NdIn_3$) в интервале 623–973 К гальванического элемента (2) описывается уравнением (9):

$$E_{(Ж+NdIn_3)} = (848,6 - 0,340 T) \pm 2,00 \sqrt{40,64 \left(\frac{1}{58} + \frac{(T-810,5)^2}{5,3 \cdot 10^5} \right)}, \text{ мВ.} \quad (9)$$

Парциальные термодинамические характеристики α -празеодима и α -неодима в сплавах с индием и висмутом представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Парциальные термодинамические характеристики α -празеодима и α -неодима в двухфазных сплавах ($Ж + ИМС$) с висмутом и индием

Сплав	$-\Delta \bar{H}_{Ln}$, кДж/моль	$-\Delta \bar{S}_{Ln}$, Дж/моль·К	$-\Delta \bar{G}_{Ln}$, кДж/моль		
			675 К	775 К	973 К
$Ж+PrBi_2$	$268,8 \pm 2,6$	$68,8 \pm 3,2$	$222,3 \pm 0,5$	$215,4 \pm 0,3$	$201,8 \pm 0,6$
$Ж+PrIn_3$	$241,2 \pm 2,0$	$87,7 \pm 2,5$	$182,0 \pm 0,4$	$173,2 \pm 0,3$	$155,9 \pm 0,5$
$Ж+NdBi_2$	$253,4 \pm 2,9$	$56,1 \pm 3,4$	$215,5 \pm 0,7$	$209,9 \pm 0,5$	$198,8 \pm 0,6$
$Ж+NdIn_3$	$245,6 \pm 4,2$	$98,3 \pm 5,1$	$179,3 \pm 0,8$	$169,4 \pm 0,5$	$150,0 \pm 0,9$

Данные таблицы 1 хорошо согласуются с результатами [6] термодинамического изучения этих же сплавов, полученных другими авторами в

более узких температурных диапазонах. Поэтому в качестве надежных электродов сравнения для определения ЭДС сплавов празеодима и неодима с биметаллическими композициями $Ga-In$ и $Ga-Sn$ в гальваническом элементе (3) использовали двухфазные сплавы празеодима с индием ($Zr + PrIn_3$) и неодима с висмутом ($Zr + NdBi_2$). По зависимостям $E = f(T)$ далее рассчитывали $lga_{Ln} = f(1/T)$.

Активность α -празеодима в насыщенных им эвтектических расплавах $Ga-In$ в интервале 573–1073 К удовлетворительно аппроксимируется уравнением (10):

$$\lg a_{\alpha-Pr(Ga-In)} = \left(6,51 - \frac{15770}{T}\right) \pm 1,97 \sqrt{0,020 \left(\frac{1}{286} + \frac{(1/T - 0,0015)^2}{1,23 \cdot 10^{-5}}\right)}. \quad (10)$$

Температурная зависимость коэффициентов активности α -празеодима, найденная методом ЭДС, в диапазоне 661–1073 К описывается уравнением (11):

$$\lg \gamma_{\alpha-Pr(Ga-In)} = \left(2,51 - \frac{10630}{T}\right) \pm 1,97 \sqrt{0,039 \left(\frac{1}{191} + \frac{(1/T - 0,0011)^2}{4,0 \cdot 10^{-6}}\right)}. \quad (11)$$

Растворимость празеодима в сплаве $Ga-In$ эвтектического состава получена алгебраически по уравнениям (10–11). В интервале температур 665–1073 К она описывается уравнением (12):

$$\lg X_{Pr(Ga-In)} = (4,00 - 5140/T) \pm 0,04. \quad (12)$$

Температурная зависимость активности α -неодима в эвтектическом сплаве $Ga-In$ в интервале 723–823 К описывается [7] линейной зависимостью (13):

$$\lg a_{\alpha-Nd(Ga-In)} = (4,37 - 14110/T) \pm 0,07. \quad (13)$$

Растворимость неодима в эвтектическом сплаве $Ga-In$ в интервале 324–1072 К, измеренная методами отбора проб и высокотемпературной фильтрации, в полулогарифмических координатах не линейна. Её можно представить в виде двух пересекающихся при 456 К прямых (14) и (15):

$$\lg X_{Nd(Ga-In)} = (1,18 - 2900/T) \pm 2,08 \sqrt{0,084 \left(\frac{1}{23} + \frac{(1/T - 0,0015)^2}{3,4 \cdot 10^{-6}}\right)} \quad (14)$$

в интервале 456–1072 К;

$$\lg X_{Nd(Ga-In)} = (-4,59 - 260/T) \pm 2,36 \sqrt{0,018 \left(\frac{1}{9} + \frac{(1/T - 0,0027)^2}{1,0 \cdot 10^{-6}}\right)} \quad (15)$$

в интервале 324–456 К.

На рентгенограммах интерметаллидов празеодима и неодима, находившихся в равновесии с эвтектическим сплавом $Ga-In$ при измерении ЭДС, фиксировали только рефлексы фаз $LnGa_6$ и $LnGa_2$.

По уравнениям (13) и (14) рассчитали температурную зависимость (16) коэффициентов активности α -неодима.

$$\lg \gamma_{Nd(Ga-In)} = (3,19 - 11220/T) \pm 0,14. \quad (16)$$

Температурная зависимость активности α -празеодима в эвтектическом сплаве $Ga-Sn$ в интервале 573-1073 К линейна и описывается уравнением (17):

$$\lg a_{Pr(Ga-Sn)} = (5,48 - 14980/T) \pm 1,97 \sqrt{0,020 \left(\frac{1}{255} + \frac{(1/T - 0,0013)^2}{10,2 \cdot 10^{-6}} \right)}. \quad (17)$$

Растворимость празеодима в эвтектическом сплаве $Ga-Sn$ определяли методами отбора проб и высокотемпературной фильтрации. В интервале температур 429-1064 К она хорошо описывается уравнением (18):

$$\lg X_{Pr(Ga-Sn)} = (2,81 - 4070/T) \pm 2,18 \sqrt{0,014 \left(\frac{1}{14} + \frac{(1/T - 0,0014)^2}{2,1 \cdot 10^{-6}} \right)}. \quad (18)$$

После измерений ЭДС на рентгенограммах ИМС, равновесных с расплавом $Ga-Sn$, были обнаружены хорошо разрешимые пики, отвечающие составу $PrGa_6$. Рефлексов фазы $PrSn_3$ обнаружено не было. Температурная зависимость коэффициентов активности α -празеодима в эвтектическом сплаве $Ga-Sn$ в интервале 573-1064 К описывается уравнением (19):

$$\lg \gamma_{Pr(Ga-Sn)} = (2,67 - 10910/T) \pm 0,07. \quad (19)$$

В эвтектическом расплаве $Ga-Sn$ температурная зависимость активности α -неодима в интервале 523-1073 К аппроксимируется линейным уравнением (20):

$$\lg a_{Nd(Ga-Sn)} = (4,83 - 14280/T) \pm 1,968 \sqrt{0,012 \left(\frac{1}{297} + \frac{(1/T - 0,0012)^2}{11,0 \cdot 10^{-6}} \right)}. \quad (20)$$

Измеренная методом отбора проб и высокотемпературной фильтрации растворимость неодима в эвтектических сплавах $Ga-Sn$ в интервале температур 440-1062 К адекватно описывается уравнением (21):

$$\lg X_{Nd(Ga-Sn)} = (2,11 - 3460/T) \pm 2,201 \sqrt{0,012 \left(\frac{1}{13} + \frac{(1/T - 0,0014)^2}{1,8 \cdot 10^{-6}} \right)}. \quad (21)$$

Зависимость $\lg Y_{Nd(Ga-Sn)} = f(1/T)$ получена алгебраически по уравнениям (20-21) и в интервале 573–1062 К удовлетворительно описывается зависимостью (22):

$$\lg Y_{Nd(Ga-Sn)} = (2,72 - 10820/T) \pm 0,07. \quad (22)$$

В таблицах 2 и 3 приведены термодинамические характеристики лантанидов в двухфазных и гомогенных эвтектических сплавах *Ga-In* и *Ga-Sn*.

Таблица 2 – Парциальные термодинамические характеристики α -празеодима и α -неодима в двухфазных (Ж+ИМС) эвтектических расплавах *Ga-In* и *Ga-Sn*

Сплав	$-\Delta\bar{H}_{Ln}$,	$-\Delta\bar{S}_{Ln}$,	$-\Delta\bar{G}_{Ln}$, кДж/моль		
	кДж/моль	Дж/моль·К	675 К	775 К	973 К
<i>Pr-Ga-In</i>	301,9±2,7	124,7±3,5	219,3±0,1	199,3±0,2	180,6±0,3
<i>Pr-Ga-Sn</i>	286,7 ± 2,6	104,9 ± 3,2	215,9±0,5	205,4±0,3	184,6±0,5
<i>Nd-Ga-In</i> [7]	270,2	83,7	214,7	201,3	188,8
<i>Nd-Ga-Sn</i>	273,4 ± 3,1	92,4 ± 3,7	211,1±0,5	201,8±0,4	183,5±0,6

Таблица 3 – Избыточные термодинамические характеристики α -празеодима и α -неодима в сплавах галлий-индий и галлий-олово эвтектического состава

Сплав	$-\Delta\bar{H}_{Ln}$,	$-\Delta\bar{S}_{Ln}^{изб.}$,	$-\Delta\bar{G}_{Ln}^{изб.}$, кДж/моль		
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	573 К	773 К	973 К
<i>Pr-Ga-In</i>	203,5±3,8	48,0±4,2	176,0±2,5	166,4±0,9	156,8±0,6
<i>Pr-Ga-Sn</i>	208,8±3,9	51,2±5,6	179,4±2,0	169,2±1,5	158,9±2,0
<i>Nd-Ga-In</i>	214,7±4,5	61,0±6,1	179,8±1,6	167,5±2,2	155,3±2,8
<i>Nd-Ga-Sn</i>	207,2±3,6	52,0±5,2	177,3±1,9	166,9±1,3	156,5±1,8

Значения термодинамических функций обоих РЗМ в эвтектических сплавах *Ga-In* и *Ga-Sn* весьма близки между собой. Близость термодинамических характеристик празеодима и неодима в жидком галлии и эвтектических сплавах с галлием, а также результаты РФА насыщенных лантанидом сплавов *Ln-Ga-In* и

Ln-Ga-Sn позволили выдвинуть предположение о том, что РЗМ в обоих бинарных сплавах взаимодействуют преимущественно с галлием.

Четвертая глава посвящена изучению растворимости неодима методом отбора проб в жидких галлии, индии, а также в сплавах *Ga-In*, содержащих 40,0 и 70,0 мас.% индия. Растворимость неодима в жидком галлии в интервале температур 433–1079 К адекватно описывается линейным уравнением (23):

$$\lg X_{\text{Nd(Ga)}} = (0,71 - 2330/T) \pm 2,20 \sqrt{0,097 \left(\frac{1}{13} + \frac{(1/T - 0,0014)^2}{2,2 \cdot 10^{-6}} \right)}. \quad (23)$$

Растворимость неодима в жидком индии в интервале 444–1066 К удовлетворительно описывается линейным уравнением (24):

$$\lg X_{\text{Nd(In)}} = (-0,55 - 1550/T) \pm 2,31 \sqrt{0,22 \left(\frac{1}{10} + \frac{(1/T - 0,0015)^2}{2,3 \cdot 10^{-6}} \right)}. \quad (24)$$

Полученные нами данные хорошо согласуются с результатами изучения растворимости неодима в жидких галлии и индии других авторов [6].

Растворимость неодима в сплавах галлия с содержанием индия 40,0 и 70,0 мас.% изучали методами высокотемпературного отбора проб и фильтрации. Зависимости $\lg X = f(1/T)$ адекватно описываются уравнениями пересекающихся прямых (25–28) и показаны на рисунке 1:

$$\lg X_{\text{Nd(Ga-40\%In)}} = (2,76 - 4420/T) \pm 2,06 \sqrt{0,011 \left(\frac{1}{27} + \frac{(1/T - 0,0014)^2}{1,7 \cdot 10^{-6}} \right)} \quad (25)$$

в интервале 540–973 К;

$$\lg X_{\text{Nd(Ga-40\%In)}} = (-3,44 - 1074/T) \pm 2,12 \sqrt{0,09 \left(\frac{1}{18} + \frac{(1/T - 0,0022)^2}{0,4 \cdot 10^{-6}} \right)} \quad (26)$$

в интервале 427–540 К;

$$\lg X_{\text{Nd(Ga-In (70\%))}} = (4,24 - 5860/T) \pm 2,57 \sqrt{0,020 \left(\frac{1}{7} + \frac{(1/T - 0,0012)^2}{0,16 \cdot 10^{-6}} \right)} \quad (27)$$

в интервале 661–973 К;

$$\lg X_{\text{Nd(Ga-In (70\%))}} = (-0,96 - 2420/T) \pm 2,18 \sqrt{0,08 \left(\frac{1}{14} + \frac{(1/T - 0,0021)^2}{0,7 \cdot 10^{-6}} \right)} \quad (28)$$

в интервале 427–661 К.

Фазовый анализ ИМС неодима, равновесных с расплавами *Ga-In*, содержащих 40 и 70 мас.% *In*, подтвердил наличие только интерметаллидов

состава $NdGa_6$, $NdGa_2$ и металлического индия. Рефлексов фаз ИМС неодима с индием во всех сплавах обнаружено не было.

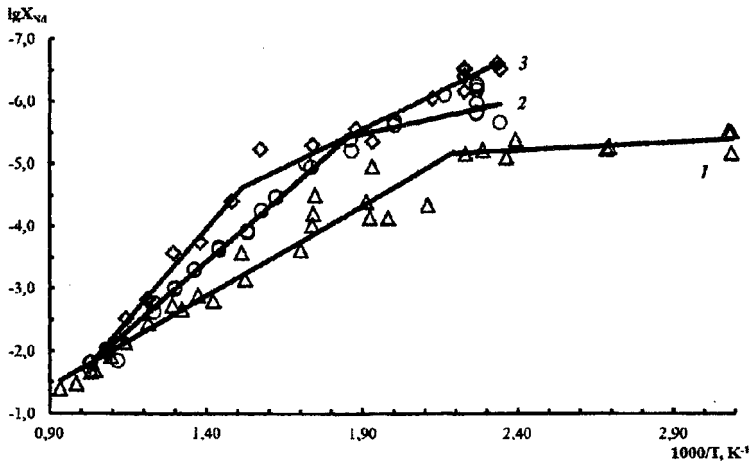


Рисунок 1 – Растворимость неодима (мол. доли): 1 – в эвтектическом сплаве $Ga-In$, 2 – в сплаве $Ga - 40\% In$, 3 – в сплаве $Ga - 70\% In$

Данные рисунка 1 показывают, что: 1) растворимость неодима в двойных сплавах $Ga-In$ меньше, чем в индивидуальном жидком галлии; 2) с увеличением доли индия в сплавах наблюдается закономерное уменьшение растворимости неодима, особенно отчетливо проявляющееся при понижении температуры. Отсутствие ИМС неодима с индием в сплавах $Ga-In$ свидетельствует о преимущественном межчастичном взаимодействии $4f$ -металлов с галлием в бинарных расплавах $Ga-In$.

В пятой главе приведены значения коэффициентов разделения пар « Nd/Pr » и « Nd/U » на эвтектических сплавах $Ga-In$ и $Ga-Sn$ в хлоридных расплавах, рассчитанные по найденным термодинамическим функциям, а также результаты их верификации. Значения КР пар f -элементов, устойчивых в солевом расплаве в одной и той же степени окисления ($n = 3$), рассчитывали по уравнению (29) [1]:

$$(29)$$

где E^* и γ – условные стандартные потенциалы и коэффициенты активности разделяемых металлов, соответственно в солевой и металлической фазах,

пересчитанные на переохлажденное жидкое состояние, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная.

Значения условных стандартных потенциалов лантанидов и урана, принятые при расчетах КР, приведены в таблице 4. Они вычислены нами после анализа, экспертной оценки и статистической обработки опубликованных зависимостей $E^*_{Me(III)/Me} = f(T)$. Полученные нами коэффициенты активности лантанидов и урана, пересчитанные на переохлажденное жидкое состояние 4f-элементов, приведены в таблице 5. Результаты расчетов КР пар «Nd/Pr», «Nd/U» по термодинамическим данным представлены в таблице 6.

Таблица 4 – Значения E^* празеодима, неодима, урана в солевых хлоридных расплавах, пересчитанные на переохлажденное жидкое состояние

$Me(III)/Me$	Условные стандартные потенциалы, В			Солевой расплав
	723 К	773 К	823 К	
$Pr(III)/Pr$	-3,111	-3,076	-3,041	$3LiCl-2KCl$
$Nd(III)/Nd$	-3,111	-3,070	-3,030	$3LiCl-2KCl$
$Nd(III)/Nd$	-3,127	-3,082	-3,036	$LiCl-KCl-CsCl$
$U(III)/U$	-2,490	-2,458	-2,425	$LiCl-KCl-CsCl$

Таблица 5 – Значения коэффициентов активности празеодима, неодима, урана в металлических расплавах, пересчитанные на переохлажденное жидкое состояние металлов в сплавах

Среда	$Ln(An)$	$\lg \gamma_{Ln(An)(liq)}$			Среда	$Ln(An)$	$\lg \gamma_{Ln(An)(liq)}$		
		723 К	773 К	823 К			723 К	773 К	823 К
Ga	Pr	-13,58	-12,40	-11,37	Ga-In	Pr	-12,47	-11,47	-10,59
	Nd	-13,51	-12,30	-11,23		Nd	-12,63	-11,58	-10,66
	U	-5,71	-5,14	-4,64		U	-5,21	-4,60	-4,06
In	Pr	-10,78	-9,83	-9,01	Ga-Sn	Pr	-12,69	-11,66	-10,76
	Nd	-10,46	-9,46	-8,57		Nd	-12,55	-11,54	-10,65
	U	-0,63	-0,25	-0,06		U	-5,63	-5,02	-4,47

Таблица 6 – Рассчитанные значения коэффициентов разделения пар «Nd/Pr» и «Nd/U» на жидких индивидуальных металлах (*Me*) и эвтектических сплавах в хлоридных расплавах

<i>Me</i>	Θ _{Nd/Pr} (расплав 3LiCl-2KCl)			Θ _{Nd/U} (расплав LiCl-KCl-CsCl)		
	723 К	773 К	823 К	723 К	773 К	823 К
<i>Ga</i>	1,17	0,99	0,86	$3,3 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$	$0,4 \times 10^5$
<i>In</i>	2,06	1,87	1,71	3014	996	512
<i>Ga-In</i>	0,69	0,61	0,54	$8,0 \times 10^5$	$1,7 \times 10^5$	$0,4 \times 10^5$
<i>Ga-Sn</i>	1,35	1,03	0,82	$25,0 \times 10^5$	$4,8 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$

При верификации значения КР находили по выражению (30):

$$\Theta_{Me_1/Me_2} = (c_1 \cdot x_2) / (c_2 \cdot x_1), \quad (30)$$

где *c* и *x* – концентрации разделяемых металлов, соответственно в солевой и металлической фазах, выраженные в мольных долях.

На рисунке 2а приведены результаты экспериментальной проверки КР пар «Nd/Pr» в системе «эвтектический сплав *Ga-Sn* – солевой хлоридный расплав». Видно, что внутригрупповое разделение празеодима и неодима неэффективно – экспериментально наблюдаемые значения коэффициентов разделения близки к единице. Хорошее согласование расчетных и экспериментальных КР указывает на достоверность полученных нами термодинамических функций лантанидов в сплавах *Ln-Ga-Sn*.

На рисунке 2б показаны экспериментально зафиксированные значения КР неодима и урана в системе «эвтектический расплав *LiCl-KCl-CsCl* – сплав *Ga-Sn* эвтектического состава». Группа точек 2 описывает экспериментально зафиксированные значения КР, полученные в опытах, имитирующих окончание обменной реакции (уран вводили в металлическую фазу, а неодим в солевую). По своим значениям они близки к расчетным и составляют $\approx 3 \times 10^6$. Полученные значения доказывают необратимость протекания обменных процессов и отсутствие перераспределения компонентов между солевой и металлической фазами после завершения обменного процесса.

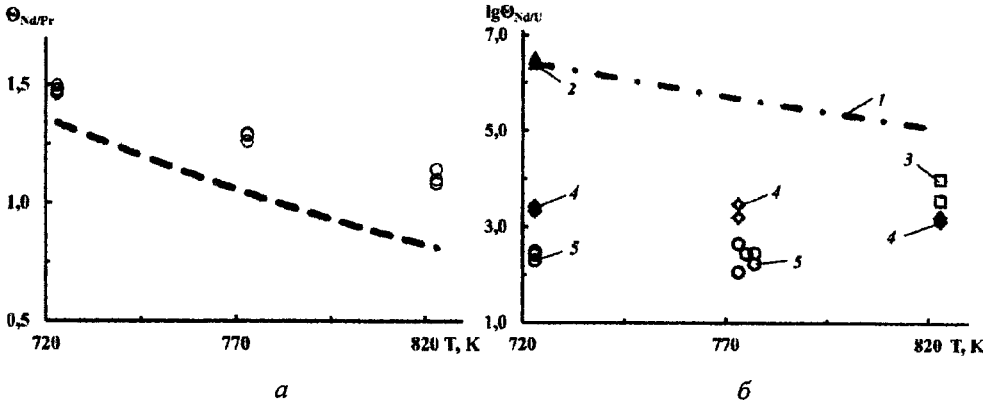


Рисунок 2 – Результаты верификации КР пар «Nd/Pr» (а), «Nd/U» (б) в системе «эвтектический сплав Ga-Sn – солевой хлоридный расплав»: пунктирные линии – расчетные значения КР, точки – экспериментальные значения КР

Группы точек 3-5 соответствуют экспериментально найденным значениям КР по реакции (5). Экспериментально показано, что перемешивание сплава и электролита (группы точек 3-4) способствует интенсификации обменного процесса. Причем, чем интенсивнее осуществляется перемешивание, тем выше достигаются значения КР. Так, например, точки 3 (квадраты) соответствует результатам экспериментов, в которых использовали мешалку в виде сплошной пластины; точки 4 (ромбы) – мешалка в виде спирали, 5 (круги) – без перемешивания. Видно, что экспериментально наблюдаемые по реакции (5) значения КР пары «Nd/U», меньше рассчитанных по термодинамическим данным. Это свидетельствует о кинетических затруднениях протекания обменной реакции.

В приложении представлены справки о полезности результатов диссертационной работы, выданные АО «ГНЦ НИИАР» и ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина».

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Независимыми методами впервые определены температурные зависимости активности, коэффициентов активности и растворимости празеодима и неодима в эвтектических расплавах Ga-In и Ga-Sn в интервале 429–1073 К. Рассчитаны термодинамические характеристики празеодима и

неодима в двухфазных и гомогенных эвтектических расплавах. Уточнены термодинамические функции празеодима и неодима в двухфазных сплавах с индием и висмутом, а также растворимость неодима в галлии и индии. Обобщены и систематизированы сведения о термодинамических характеристиках празеодима, неодима и урана в сплавах с галлием, индием, оловом и висмутом.

2. В интервале температур 427–1073 К независимыми экспериментальными методами впервые определена растворимость неодима в сплавах *Ga-In*, содержащих 21,4; 40,0 и 70,0 мас.% *In*. Доказано закономерное существенное уменьшение растворимости неодима в двойных сплавах *Ga-In* с увеличением в них массовой доли индия, которое особенно проявляется в области температур ниже 600 К. Установлено, что в жидких сплавах *Ga-In* и *Ga-Sn* идет преимущественное взаимодействие празеодима и неодима с галлием. Индий и олово в сплавах участвуют, возможно, как синергетические добавки, увеличивающие коэффициенты межгруппового разделения актинидов и лантанидов.

3. По термодинамическим данным в интервале 723–823 К рассчитаны коэффициенты разделения пар химических элементов «*Nd/Pr*» и «*Nd/U*» на эвтектических жидкометаллических сплавах *Ga-Sn* в эвтектических хлоридных расплавах. Экспериментальные значения коэффициентов разделения элементов «*Nd/Pr*» на эвтектическом сплаве *Ga-Sn* в хлоридных расплавах при температурах 723, 773 и 823 К согласуются с результатами термодинамических расчетов. Это подтверждает надежность полученных в диссертационной работе термодинамических данных.

4. Экспериментально доказано, что разделение празеодима и неодима в хлоридных расплавах на жидкометаллических сплавах *Ga-In* и *Ga-Sn* неэффективно ($KP \approx 1$). В тоже время, уран и неодим можно разделить на эвтектических сплавах *Ga-Sn* с очень высоким коэффициентом разделения ($KP \approx 10^5 - 10^6$). Рассматривая неодим (празеодим) как имитатор лантанидов, а уран как имитатор делящихся материалов (ДМ) (*U, Pu, Np*), следует ожидать, что в реальной пирохимической технологии переработки ОЯТ при достигнутых $KP \approx 10^6$ можно будет селективно отделить ДМ от весьма близких по свойствам

лантанидов в одну стадию и, тем самым, обеспечить возврат ДМ в ядерный топливный цикл, т.е. достичь показатели, заложенные программой «Прорыв».

5. Эвтектические сплавы $Ga-Sn$ являются более перспективными для пирохимической технологии переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах в расплавленных средах, так как КР на них выше, чем на расплавах $Ga-In$.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных перечнем ВАК:

1. Мельчаков, С. Ю. Избыточные термодинамические характеристики празеодима в расплаве галлия с индием / С.Ю. Мельчаков, Л.Ф. Ямщиков, В.А. Иванов, В.А. Волкович, А.Г. Осипенко, М.В. Кормилицын, В.А. Наговицын // Расплавы. – 2013. – № 3. – С. 83–86 (0,36 п.л./0,14 п.л.).

2. Мельчаков, С. Ю. Растворимость и избыточные термодинамические характеристики Pr и Nd в эвтектическом сплаве Ga-Sn / С.Ю. Мельчаков, Л.Ф. Ямщиков, А.Г. Осипенко, П.А. Поздеев, М.А. Русаков // Расплавы. – 2014. – № 5. – С. 7–12 (0,54 п.л./0,24 п.л.).

3. Мельчаков, С. Ю. Термодинамические характеристики сплавов празеодима с эвтектическим расплавом Ga-In / С.Ю. Мельчаков, Л.Ф. Ямщиков, В.А. Иванов, В.А. Волкович, С.П. Распопин, А.Г. Осипенко // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2014. – № 5. – С. 24–28 (0,50 п.л./0,32 п.л.).

4. Мельчаков, С. Ю. Активность празеодима и неодима в сплавах с индием, висмутом и в эвтектическом расплаве галлий-олово / С.Ю. Мельчаков, Л.Ф. Ямщиков, П.А. Поздеев, М.В. Кормилицын, А.Г. Осипенко // Расплавы. – 2014. – № 6. – С. 18–27 (0,75 п.л./0,34 п.л.).

5. Мельчаков, С. Ю. Растворимость неодима в жидких галлии, индии и металлических композициях на их основе / С.Ю. Мельчаков, Л.Ф. Ямщиков, А.Г. Осипенко, М.А. Русаков // Расплавы. – 2014. – № 6. – С. 41–49 (0,67 п.л./0,37 п.л.).

Статьи в журналах, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science:

6. Dedyukhin, A. S. Activity coefficients and solubility of lanthanum and praseodymium in gallium-indium eutectic alloy / A.S. Dedyukhin, V.A. Ivanov, **S.Yu. Melchakov**, A.V. Shchetinskii, V.A. Volkovich, L.F. Yamshchikov, A.G. Osipenko, S.P. Raspopin, M.V. Kormilitsyn // ECS Transactions. – 2012. – Vol. 50, No. 11. – P. 507–515 (0,52 п.л./0,09 п.л.).

7. Melchakov, S. Yu. Thermodynamics of reaction of praseodymium with gallium–indium eutectic alloy / **S.Yu. Melchakov**, V.A. Ivanov, L.F. Yamshchikov, V.A. Volkovich, A.G. Osipenko, M.V. Kormilitsyn // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Vol. 437. – P. 66–69 (0,50 п.л./0,13 п.л.).

8. 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 (0,83 п.л./0,17 п.л.).

9. Mel'chakov, S. Yu. Excessive Thermodynamic Properties of Praseodymium in a Gallium–Indium Alloy / **S.Yu. Mel'chakov**, L.F. Yamshchikov, V.A. Ivanov, V.A. Volkovich, A.G. Osipenko, M.V. Kormilitsyn, V.A. Nagovitsyn // Russian Metallurgy (Metally). – 2013. – Vol. 2013, No. 8. – P. 607–609 (0,50 п.л./0,13 п.л.).

10. 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 (0,35 п.л./0,09 п.л.).

11. Melchakov, S. Yu. Thermodynamic Properties of Alloys of Praseodymium with the Gallium–Indium Eutectic Melt / **S.Yu. Melchakov**, L.F. Yamshchikov, V.A. Ivanov, V.A. Volkovich, S.P. Raspopin, A.G. Osipenko // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2014. – Vol. 55, No. 6. – P. 550–553 (0,38 п.л./0,13 п.л.).

Другие публикации:

12. Мельчаков, С. Ю. Расчет коэффициентов разделения лантана и празеодима на галлиевых, индиевых и эвтектических галлий-индиевых сплавах в расплаве $3LiCl-2KCl$ / **С.Ю. Мельчаков**, Л.Ф. Ямщиков, В.А. Иванов,

А.В. Щетинский, В.А. Волкович, М.А. Русаков, А.Г. Осипенко, М.В. Кормилицын. // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов : Материалы XVI Рос. конф. (с международ. участием). – Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2013. – Т.1. – С. 202–205 (0,23 п.л./0,11 п.л.).

13. 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 твердых электролитов : Материалы XVI Рос. конф. (с международ. участием). – Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2013. – Т.1 – С. 406–409 (0,18 п.л./0,02 п.л.).

14. 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 // Исследования основных направлений технических и физико-математических наук : Материалы II Международной конф. – Волгоград: Изд-во Научное обозрение, 2014. – С. 52–55 (0,18 п.л./0,09 п.л.).

15. 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 «44th Journees des Actinides and 10th SPCA». – Ein-Gedi, 2014. – P. 126–127 (0,08 п.л./0,04 п.л.).

Список использованных источников

1. Лебедев, В. А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах / В. А. Лебедев. – Челябинск : Metallurgia, 1993. – 232 с.

2. Васин, Б. Д. Неводные методы переработки облученного ядерного топлива: учебное пособие / Б. Д. Васин, В. А. Волкович. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2009. – 79 с.

3. Toda, T. Separation factor of americium from cerium in molten chloride – liquid gallium reductive extraction system / T. Toda, T. Maruyama, K. Moritani, H. Moriyama, H. Hayashi // *Electrochemistry*. – 2009. – Vol. 77, No. 8. – P. 649–651.

4. Lambertin, D. Activity coefficients of plutonium and cerium in liquid gallium at 1073 K: application to a molten salt/solvent metal separation concept / D. Lambertin, S. Chedhomme, G. Bourges, S. Sanchez, G. S. Picard // *Journal of nuclear materials*. – 2005. – Vol. 341 – P. 131–140.

5. От Научного совета по химической термодинамике и термохимии // *Журнал физической химии*. – 1972. – Т. 46, № 11. – С. 2975–2986.

6. Лебедев, В. А. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов : справ. изд. / В. А. Лебедев, В. И. Кобер, Л. Ф. Ямщиков – Челябинск : Металлургия, 1989. – 336 с.

7. Smolenski, V. Thermodynamics of separation of uranium from neodymium between the gallium-indium liquid alloy and the LiCl-KCl molten salt phases / V. Smolenski, A. Novoselova, A. Osipenko, M. Kormilitsyn, Ya. Luk'yanova // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 133. – P. 354–358.

Подписано в печать 15.07.2015	Формат 60×84 1/16	Бумага писчая
Плоская печать	Тираж 100 экз.	Заказ № 121

Ризография НИЧ УрФУ

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19