РАДИОХИМИЯ, 2023, том 65, № 3, с. 214–225

УДК 66.061.16:546.79

РАСТВОРЕНИЕ ОКСИДОВ АКТИНОИДОВ В КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ[1]

© 2023 г. Н. М. Червяков[а, б], А. В. Бояринцев[а, б, *], Г. В. Костикова[в], С. И. Степанов[а, б]

[а] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9*

[б] *Озерский технологический институт Национального ядерного университета «МИФИ», 456783, Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48*

[в] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4*

** e-mail: aboyarincev@muctr.ru*

Поступила в редакцию 08.12.2022, после доработки 17.01.2023, принята к публикации 18.01.2023

Стадия растворения уранового и смешанного уран-плутониевого оксидного отработавшего ядерного топлива является ключевой начальной стадией новой альтернативной гидрометаллургической технологии – КАРБЭКС-процесса. В работе рассмотрены карбонатные окислительные системы $NaHCO_3/Na_2CO_3–H_2O_2/2Na_2CO_3\cdot3H_2O_2/M_2S_2O_8$, где M = Na^+, K^+ или NH_4^+, для растворения порошков оксидов актиноидов. Определены химические и физические факторы, определяющие скорость окислительного растворения порошков индивидуальных оксидов UO_2, U_3O_8, PuO_2 и NpO_2 в карбонатных средах. Полученные результаты являются важными для разработки вариантов окислительного и сонохимического растворения высокопрокаленных кристаллических образцов оксидов урана, плутония и нептуния, а также отработавшего ядерного топлива в карбонатных средах.

Ключевые слова: диоксид урана, октаоксид триурана, диоксид плутония, диоксид нептуния, окислительное растворение, карбонатные среды, пероксид водорода, персульфат

DOI: 10.31857/S0033831123030024, **EDN:** ENKEJB

ВВЕДЕНИЕ

Принципиальная возможность извлечения урана из техногенных и минеральных источников в карбонатных окислительных системах определила их применение в новых подходах некислотной переработки ОЯТ и РАО в Японии, Южной Корее, США и Российской Федерации [1–6]. Карбонатные окислительные среды рассматриваются в качестве нетрадиционных альтернативных систем для растворения диоксида урана UO_2 как основного компонента ОЯТ и октаоксида триурана U_3O_8 как основного компонента волоксидированного ОЯТ, а также для выщелачивания урана из различных материалов [7–11]. В условиях электрохимического анодного или реагентного окислительного растворения в присутствии пероксида водорода оксиды UO_2 и U_3O_8 быстро и полностью растворяются в водных растворах Na_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$, а продукты деления (ПД), такие как редкоземельные элементы РЗЭ(III), Ru, Rh, Pd, Sr, Ba, остаются в нерастворимом остатке. Таким образом, уже на стадии растворения ОЯТ в карбонатных средах происходит фракционирование ПД. В тоже время Cs, Mo, частично Zr и Tc переходят в карбонатный раствор совместно с ураном, поэтому возникает необходимость в проведении дополнительных аффинажных операций с целью получения очищенных соединений урана для фабрикации новых партий оксидного уранового или смешанного уран-плутониевого топлива.

[1]По материалам доклада на X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2022 г.)

Важным требованием к современным радиохимическим технологиям является возможность перерабатывать ОЯТ с большой глубиной выгорания, характеризующееся высоким содержанием плутония, минорных актиноидов и других ПД. Выделение и фракционирование плутония, нептуния и америция расширяет возможности радиохимической технологии, позволяет повысить глубину и комплексность переработки ОЯТ, вовлечь делящиеся материалы в ядерный топливный цикл и снизить количество высокотоксичных радиоактивных отходов, подлежащих захоронению.

Выбор карбонатных сред для переработки оксидного уранового и уран-плутониевого ОЯТ связан с высокой растворимостью и стабильностью карбонатных комплексов актиноидов [12], а также высокой селективностью и широкой вариативностью по составу карбонатных сред, обусловленных уникальностью координационной химии карбонатных и смешанных карбонатно-пероксидных, карбонатно-фторидных и других комплексов актиноидов. Высоким потенциалом для применения в процессах переработки ОЯТ и РАО обладают карбонатно-пероксидные системы. Роль H_2O_2 в таких системах не ограничивается только окислением U(IV). В отличие от кислотных сред, добавка пероксидного лиганда в карбонатный раствор не приводит к осаждению урана. В растворах Na_2CO_3 образуются устойчивые смешанные карбонатно-пероксидные моноядерные $\{Na_4[UO_2(O_2)_x(CO_3)_{3-x}]\}$ и полиядерные $\{Na_4[(UO_2)_2(O_2)_2(CO_3)_2]$, $Na_6[(UO_2)_3(O_2)_2(CO_3)_4]\}$ анионные комплексы, обладающие более высокой растворимостью – 150–180 г/л U(VI) – по сравнению с комплексом $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ [1–11]. Pu(IV), Np(IV) и Np(VI) также склонны к образованию карбонатно-пероксидных комплексов [7, 13, 14], однако химия и свойства таких соединений пока мало изучены. Регулирование параметров процесса окислительного растворения, таких как концентрация и тип окислителя, карбонатного реагента и pH раствора, позволяет селективно или совместно с минорными актиноидами переводить U(VI) в карбонатный раствор.

Эффективность использования растворов смесей Na_2CO_3–H_2O_2, $(NH_4)_2CO_3$–H_2O_2 в качестве растворителя была продемонстрирована при извлечении U(VI) из образцов коммерческого ОЯТ [15], отходов производства уран–гадолиниевого оксидного топлива ($(U,Gd)O_2$ [16, 17], твердых отходов производства изотопа ^{99}Mo [18–20], урансодержащего шлама и известкового осадка [21, 22], а также при растворении металлического урана [23].

Скорость окислительного растворения оксидов урана в карбонатных растворах в присутствии H_2O_2 возрастает с увеличением доли U(VI) в оксиде в следующем порядке: $UO_2 < U_3O_8 < UO_3 \cdot H_2O$ [24–26]. Растворимость UO_2 и U_3O_8 в карбонатных средах повышается с ростом концентрации карбоната, окислителя и температуры среды [7–11, 16]. Скорость растворения UO_2 или U_3O_8 в карбонатно-пероксидных растворах в зависимости от природы катиона карбонатной соли возрастает в следующем ряду: $Li_2CO_3 > Na_2CO_3 > K_2CO_3 > (NH_4)_2CO_3$ [7]. Значительное влияние на скорость окислительного растворения оксидов урана оказывают такие свойства исходных порошков, как удельная поверхность, распределение частиц по размерам и их морфология [27].

В зависимости от состава среды и других условий, H_2O_2 может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Пероксид водорода обладает подходящим окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) для окисления в порошках UO_2 или U_3O_8 до UO_3, в то время как порошки PuO_2 и NpO_2 H_2O_2 практически не окисляются [8]. Для перевода Pu(IV) и Np(IV) из оксидных фаз (MeO_{2-x}) в составе ОЯТ [28] в карбонатный раствор требуется их окисление до высших валентных состояний. В случае анодного растворения ОЯТ в карбонатных средах Np(IV) и Pu(IV) в составе индивидуальных оксидных фаз могут быть окислены до Np(VI) и Pu(VI) и стабилизированы в этом валентном состоянии озоном при его барботаже через слой суспензии [29]. Однако поведение индивидуальных оксидов трансурановых элементов (ТУЭ) и в составе ОЯТ в процессе окислительного растворения в карбонатно-пероксидных средах будет отличаться. Во-первых, при воздействии высоких радиационных полей при переработке ОЯТ, происходит радиолиз воды с образованием H_2O_2, O_2 и различных радикальных продуктов. Радикалы $O^{\bullet}$ и $OH^{\bullet}$ обладают чрезвычайно сильными окислительными свойствами, в том числе и в щелочных средах, что повышает окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) растворительной системы. Несмотря на низкий выход, в присутствии продук-

тов радиолиза может происходить окислительное (радиолитическое) растворение NpO_2 и PuO_2 в водных растворах даже в отсутствие комплексообразующих лигандов CO_3^{2-} и HCO_3^- [30, 31]. При этом скорость радиолитического растворения уменьшается в ряду $UO_2 > NpO_2 > PuO_2$. Во-вторых, ТУЭ в ОЯТ обычно находятся не только в виде интегрированных в основную фазу UO_2 самостоятельных фаз отдельных соединений, но и в большей степени в виде твердого раствора в фазе UO_2. В результате воздействия высоких температур (до 1700°C) и чрезвычайно интенсивных радиационных полей при работе ядерного реактора может протекать образование твердых растворов включения оксидов ТУЭ в матрице UO_2 [32–34]. Возможность количественного извлечения урана и ТУЭ из ОЯТ на основе UO_2 с глубиной выгорания 30–45 ГВт·сут/(т U) после 27–28-летней выдержки в водных растворах $(NH_4)_2CO_3$–H_2O_2 была продемонстрирована в работе [15].

Из-за недостаточной изученности поведения оксидов PuO_2 и NpO_2 в процессах окислительного растворения в карбонатных средах нет полного понимания, как наиболее эффективно растворять оксидные фазы этих элементов в карбонатных средах. Поэтому возникает необходимость проведения более детальных систематических исследований, результаты которых позволят определить наиболее эффективные альтернативные системы и оценить их потенциал для применения в процессах растворения оксидного уранового и смешанного уран-плутониевого ОЯТ в новом водно-химическом процессе – КАРБЭКС-процессе. Использование персульфатов щелочных металлов или аммония в качестве окислителей Pu(IV) и Np(IV), привлечение методов химической и механической интенсификации могут стать определяющими факторами повышения скорости растворения кристаллических порошков оксидов актиноидов, прокаленных при высокой температуре, в том числе продуктов высокотемпературной волоксидации, обладающих прочной кристаллической решеткой, в карбонатных окислительных средах. Решение сложной задачи полного окислительного растворения PuO_2 и NpO_2 совместно с UO_2 или U_3O_8 в карбонатных растворах позволит в значительной степени расширить возможности КАРБЭКС-процесса в технологии переработки ОЯТ и РАО, а также обосновать варианты растворения оксидов актиноидов в карбонатных средах. Изучение химического поведения оксидов актиноидов в карбонатных окислительных системах важно с точки зрения как фундаментальной науки, так и практического применения при обращении с радиоактивными отходами в ядерном топливном цикле, включая хранение и переработку ОЯТ и РАО.

В настоящей работе исследовано окислительное растворение порошков диоксидов урана, плутония, нептуния и октаоксида триурана в водных карбонатных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллические соединения Na_2CO_3, перкарбонат натрия ($2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$), NH_4HCO_3, $(NH_4)_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$, 8-оксихинолин, динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) и 30%-ный раствор H_2O_2 квалификации х.ч. Для приготовления водных растворов использовали дистиллированную воду.

В работе использовали диоксид плутония-239, полученный из оксалата плутония-239 при термической выдержке в течении 4 ч при 1200°C в воздушной атмосфере, представляющий кристаллический порошок оливково-зеленого цвета. Также использовали порошки диоксида нептуния-237 и оксидов природного урана: $UO_{2.25}$, U_3O_8. Значения величины удельной поверхности ($S_{уд}$) используемых в работе образцов порошков оксидов актиноидов представлены в табл. 1. Образцы порошков U_3O_8 получали при термической обработке порошка $UO_{2.25}$ в атмосфере воздуха в режиме 120 мин нагрев–120 мин изотермическая выдержка–медленное охлаждение вместе с печью. С повышением температуры обработки $UO_{2.25}$ происходит снижение $S_{уд}$ образцов U_3O_8, что обусловлено увеличением среднего размера частиц (табл. 1). Средний размер частиц (D_{50}) для порошков U_3O_8 возрастает

Таблица 1. Величины $S_{уд}$ и D_{50} образцов порошков PuO_2, $UO_{2.25}$ и U_3O_8

Образец	PuO_2	$UO_{2.25}$	U_3O_8				
$t_{прок}$, °C	1200	–	480	600	800	1000	1200
$S_{уд}$, м^2/г	0.2	3.3	3.8	3.7	1.8	0.8	0.1
D_{50}	23.5	2.6	5.8	5.9	8.6	9.5	32.2

от 2.6 до 32.2 мкм при увеличении температуры обработки ($t_{прок}$) $UO_{2.25}$ от 480 до 1200°C.

Содержание U(VI) в растворах с концентрацией выше 1.0 г/л определяли титрованием с раствором 0.0084 моль/л ванадата аммония в присутствии индикатора – натриевой соли дифениламин-4-сульфокислоты [35]. Содержание U(VI) в растворах с концентрацией ниже 1.0 г/л определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо III по поглощению зелено–голубого комплексного соединения уранил–арсеназо (λ_{max} = 653 нм, предел обнаружения ~0.5 мкг/л) [36].

Концентрации плутония и нептуния в водных растворах определяли радиометрическим методом по α-счету с использованием гамма–бета–альфа-спектрометра–радиометра марки МКГБ-01 (НТЦ «РАДЭК», Россия) и интегрального альфа-спектрометра Alpha Analyst (Canberra, США).

Концентрацию H_2O_2 в растворах определяли титрованием аликвоты раствором 0.1 моль/л перманганата калия. Водные растворы H_2O_2 использовали незамедлительно после приготовления.

Концентрацию CO_3^{2-} и HCO_3^- в растворе определяли потенциометрическим титрованием аликвоты раствором 0.1 моль/л HCl со стеклянным электродом P13/BNC при использовании цифрового иономера Elite 3320.

Удельную поверхность рассчитывали по изотерме адсорбции газообразного аргона на испытуемых образцах порошков, полученную на приборе Quadrasorb Kr/SI (Quantachrome Instruments, США) с использованием программного обеспечения QuadraWin (версия 5.02).

Окислительное растворение порошков $UO_{2.25}$ и U_3O_8 проводили в стеклянном термостатируемом реакторе емкостью 100 мл при перемешивании суспензии магнитной мешалкой со скоростью 500 об/мин в выбранном интервале температур (25–75) ± 0.1°C.

В случае ультразвуковой интенсификации процесса в реактор помещали волновод, соединенный с генератором ультразвуковых колебаний и пультом управления установки Булава-П УЗАП-3/22-ОП (Центр ультразвуковых технологий, Россия). Ультразвуковую обработку (УЗО) в процессе растворения проводили при частоте (ν) 22 ± 1.65 кГц и интенсивности 10 Вт/см^2. После загрузки всех реагентов в реактор включали подачу газообразного CO_2, расход которого 0.2 л/мин устанавливали при помощи газового расходомера. Процесс проводили в режиме 5 мин перемешивания магнитной мешалкой – 5 мин УЗО.

Окислительное растворение порошков PuO_2 и NpO_2 проводили в пластиковых пробирках. Навеску образца порошка оксида массой 2–5 мг взвешивали с точностью ±0.1 мг на аналитических весах HR-250AZG (AND, Китай). Перемешивание проводили при помощи магнитной мешалки со скоростью 500 об/мин. Для определения концентраций металлов из пробирки отбирали 0.5 мл жидкой фазы. Перед анализом жидкие образцы центрифугировали при 5000 об/мин в течение 5–10 мин на микроцентрифуге CM-50 (ELMI, Латвия) для отделения остатков твердой фазы. Растворы после центрифугирования направляли на α-спектрометрию. Для ультразвуковой интенсификации растворения порошка NpO_2 использовали ультразвуковую ванну Elmasonic xtra TT 30H (W = 130 Вт, ν = 37 кГц).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окислительное растворение диоксида урана и октаоксида триурана в карбонатных средах

Необходимым условием полноты растворения UO_2 и U_3O_8 в растворах M_2CO_3, где M – катион щелочного металла или аммония, является достижение и поддержание требуемого значения ОВП в системе. Пероксид водорода является бессолевым реагентом и имеет подходящий ОВП (200–250 мВ), который может окислять уран и демонстрирует высокую скорость окисления U(IV) по сравнению с другими окислителями [7]. Пероксид ион является лигандом для UO_2^{2+}-иона (пероксидная группа O_2^{2-} встраивается во внутреннюю координационную сферу карбонатных комплексов уранила, образуя высоко растворимые в карбонатных растворах карбонатно-пероксидные комплексы), а протон слабой кислоты, которой является H_2O_2, нейтрализует NaOH, образующийся при растворении оксида. Вариант однократного добавления стехиометрического количества H_2O_2 в карбонатный раствор в начале процесса, как правило, не позволяет добиться полного растворения UO_2 или U_3O_8. Избыток H_2O_2

полностью разлагается в растворе через 10–20 мин перемешивания в зависимости от концентрации карбоната и температуры [37], в результате чего карбонатная система быстро теряет окислительную способность. Такого короткого интервала времени недостаточно для полноты окисления и взаимодействия H_2O_2 с прокаленными и хорошо кристаллизованными порошками UO_2 и U_3O_8. Для поддержания постоянного значения ОВП в карбонатной окислительной системе необходимо осуществлять дробную подачу концентрированного раствора H_2O_2 [27].

Кристаллический перкарбонат натрия $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ рассматривается в качестве альтернативного раствору H_2O_2 окислителя в карбонатных системах в отличие от пероксида натрия, который характеризуется низкой эффективностью в процессах окислительного растворения порошков UO_2 и U_3O_8. В процессе разложения пероксида натрия происходит образование и накопление NaOH в карбонатном растворе, что приводит к повышению pH и выделению урана(VI) из раствора в виде малорастворимых полиуранатов.

Порошкообразные образцы UO_2 и образцы U_3O_8, полученные в диапазоне температур 480–800°C, могут быть быстро (в течение 90–180 мин) и количественно (>99.9%) растворены в растворах, содержащих 1.0 моль/л $NaHCO_3/Na_2CO_3$–x моль/л H_2O_2 где $x = 0.1–0.5$, в условиях дробной подачи H_2O_2 или $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Повышение концентрации H_2O_2, карбонатного реагента и температуры среды, приводит к повышению скорости растворения UO_2 и U_3O_8 (табл. 2), что согласуется с литературными данными [7, 27].

Скорость растворения порошков U_3O_8, полученных при температурах выше 1000°C, значительно снижается, в результате не достигается полнота их растворения даже при повышенном расходе окислителя и при непрерывном длительном агитационном перемешивании. Это вызвано уменьшением удельной поверхности, увеличением размера частиц и кристалличности порошков U_3O_8 при повышении температуры прокаливания исходного порошка UO_2. Таким образом, физические свойства – морфология, удельная поверхность, размер частиц порошков U_3O_8 – являются важными факторами, влияющими на скорость растворения в карбонатных средах.

Химические и механические методы могут быть эффективными для интенсификации окислительного растворения UO_2 и U_3O_8 [38, 39]. Химическая интенсификация заключается в добавлении комплексообразующих лигандов, которые образуют с уранилом хорошо растворимые стабильные комплексные анионы. В качестве таких реагентов, например, могут выступать Трилон Б и 8-оксихинолин [40]. Добавка 0.1 моль/л 8-оксихинолина или Трилона Б к смеси 1.0 моль/л Na_2CO_3–0.1 моль/л H_2O_2 в условиях одностадийного растворения при 75°C, Т : Ж = 1 : 50 и дробной подаче окислителя позволила повысить степень растворения порошка U_3O_8 полученного при 1200°C, с 42.7 до 90% в случае раствора 0.1 моль/л 8-оксихинолина и более 99.9% в случае раствора 0.1 моль/л Трилона Б (табл. 2).

Ультразвуковая обработка суспензии порошка U_3O_8, выдержанного при 800°C, в смеси 1.0 моль/л Na_2CO_3–0.1 моль/л H_2O_2 позволяет значительно увеличить скорость окислительного растворения и получить карбонатные растворы, содержащие более 150 г/л по U(VI) при снижении Т : Ж от 1 : 50 до 1 : (3–5) [38]. Однако в этом случае требуется регулировка pH карбонатного раствора для предотвращения образования малорастворимых соединений U(VI) из-за накопления щелочи, образующейся при растворении UO_2 и U_3O_8. Такая корректировка pH может быть осуществлена, например, ограниченной подачей газообразного CO_2 в объем суспензии [38]. При низком содержании U(VI) в карбонатном растворе, когда степень превращения мала или отношение Т : Ж повышено в пользу жидкой фазы, изменение pH при окислительном растворении незначительно вследствие буферных свойств карбонатных и/или бикарбонатных солей. Кроме того, механическое воздействие ультразвуковой кавитации на твердую фазу позволяет устранять образование сплошных пленок малорастворимых продуктов окисления на поверхности оксида, приводящих к повышению диффузионного сопротивления в гетерогенной системе и замедляющих скорость растворения порошков оксидов урана вплоть до его полного прекращения.

Таблица 2. Окислительное растворение порошков оксидов UO_2 и U_3O_8 в карбонатных и бикарбонатных средах при дробной подаче окислителя. *t* – температура среды, τ – время растворения, α – степень перевода порошка оксида в раствор

Образец, $t_{прок}$, °C	$S_{уд}$, $м^2/г$	Среда	Окислитель	*t*, °C	τ, мин	α, %
$UO_{2.25}$	3.3	1.0 моль/л Na_2CO_3	0.1 моль/л H_2O_2	75	60	33.2
			0.9 моль/л H_2O_2		60	45.0
		1.0 моль/л $NaHCO_3$	0.1 моль/л H_2O_2	25	90	62.6
				75	60	80.0
		1.0 моль/л Na_2CO_3[a]	0.1 моль/л $2Na_2CO_3$–$3H_2O_2$	25	210	77.9
				75	180	96.4
U_3O_8, 480°C	3.8	1.0 моль/л Na_2CO_3	0.1 моль/л H_2O_2	75	90	>99.9
U_3O_8, 800°C	1.8				120	89.0
U_3O_8, 1000°C	0.8				300	67.2
U_3O_8, 600°C	3.7	1.0 моль/л Na_2CO_3	0.1 моль/л H_2O_2	25	300	34.5
				75	90	>99.9
U_3O_8, 1200°C	0.1			25	300	21.7
				75	240	42.7
			0.2 моль/л H_2O_2			62.3
			0.5 моль/л H_2O_2			86.0
U_3O_8, 480°C	3.8	1.0 моль/л Na_2CO_3[a]	0.1 моль/л $2Na_2CO_3$–$3H_2O_2$	25	210	96.4
				75	60	>99.9
U_3O_8, 1200°C	0.1			25	270	38.0
				75	150	99.7
U_3O_8, 480°C	3.8	1.0 моль/л $NaHCO_3$	0.1 моль/л H_2O_2	25	210	47.2
				75	30	>99.9
U_3O_8, 600°C	3.7			25	180	34.2
				75	90	>99.9
U_3O_8, 800°C	1.8			25	240	31.9
				75	180	>99.9
U_3O_8, 1200°C	0.1			25	210	8.0
				75		66.9
		1.0 моль/л Na_2CO_3	0.1 моль/л H_2O_2	50	240	54.3
		0.1 моль/л 8-оксихинолин		75		89.9
		1.0 моль/л Na_2CO_3		50		95.8
		0.1 моль/л Трилон Б		75		>99.9

[a] Повышение концентрации Na_2CO_3 в карбонатном растворе до 1.0 моль/л происходит в процессе дробной подачи всех порции кристаллического $2Na_2CO_3$–$3H_2O_2$ в течение времени проведения процесса.

Окислительное растворение диоксида плутония в карбонатных средах

Порошки оксида PuO_2 плохо растворяются не только в карбонатных, но и в азотнокислых растворах. Растворимость PuO_2 в этих средах зависит как от физических свойств порошков (размер частиц, морфология, особенно температура и время прокаливания при получении порошка), так и условий растворения. В области pH 7.5–9.6 при низких концентрациях карбоната растворимость кристаллического PuO_2 и аморфных гидратированных порошков оксида $PuO_2{\cdot}xH_2O$ не превышает 10^{-8} моль/л. По-

вышение концентрации карбоната в растворе сопровождается увеличением растворимости оксида Pu(IV) благодаря образованию устойчивых растворимых комплексных карбонатных анионов [41, 42]. Ключевым условием растворения порошков PuO_2 в карбонатных средах является окисление Pu(IV) до Pu(VI), представляющее собой сложную задачу. В присутствии H_2O_2 скорость растворения порошков PuO_2 в растворах Na_2CO_3 очень низкая. Растворимость порошка PuO_2 в карбонатном растворе изменяется в интервале 0.01–0.07 г/л Pu в зависимости от способа его получения (температура и время прокаливания) и условий растворения. Прокаленный при высокой температуре порошок PuO_2 практически не растворяется в карбонатных растворах, в то время как свежеосажденный $Pu(OH)_4$ достаточно хорошо растворяется в карбонатных и щелочных растворах [43].

В качестве эффективных окислителей Pu(IV) в карбонатных средах хорошо зарекомендовали себя персульфаты щелочных металлов и аммония. Применение персульфата калия в процессе окислительного растворения ограничено его относительно низкой растворимостью в водных карбонатных растворах. Добавка $Na_2S_2O_8$ в раствор Na_2CO_3 способствует окислению Pu(IV) до Pu(VI) с образованием устойчивого растворимого соединения $Na_4[PuO_2(CO_3)_3]$, при этом растворимость окисленного плутония повышается до 0.5–1.0 г/л. Растворимость «состаренного» в течение двух недель $Pu(OH)_4$ в растворе Na_2CO_3 в присутствии 0.1 моль/л $K_2S_2O_8$ составляет 0.25 г/л Pu [43].

Режим дробной подачи окислителя в карбонатный раствор является важным условием для повышения степени растворения порошков PuO_2 в растворах Na_2CO_3 – $(NH_4)_2S_2O_8/Na_2S_2O_8$. Повышение температуры карбонатного раствора и концентрации окислителя, приводит к повышению растворимости порошка PuO_2 в карбонатной системе (рис. 1).

В смеси $(NH_4)_2S_2O_8$ и H_2O_2 скорость растворения порошка PuO_2 в растворе 1.0 моль/л Na_2CO_3 повышается, а значение $\alpha(PuO_2)$ за 180 мин перемешивания при дробной подаче H_2O_2 достигает ~25% (табл. 3).

Повышение температуры с 20 до 85°C позволяет повысить $\alpha(PuO_2)$ на ~15%. В рассматриваемых карбонатных окислительных системах пероксид-ион не проявляет окислительных свойств по отношению к PuO_2, но может принимать участие в процессах образования комплексных смешанных пероксо-карбонатных соединений Pu(IV) [2, 13], растворимость и устойчивость которых в карбонатных средах на данный момент мало изучены. В отсутствие H_2O_2 в системе Na_2CO_3–$(NH_4)_2S_2O_8$, повышение температуры с 20 до 90°C приводит к повышению $\alpha(PuO_2)$ с 6 до 24% (табл. 3).

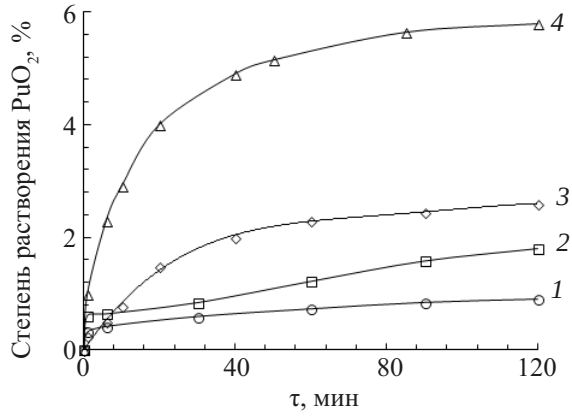

Рис. 1. Кинетические кривые растворения порошка PuO_2 в 1.0 моль/л Na_2CO_3 растворе в присутствии 0.2 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$ при 20°C (*1*) и 2.0 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$ при 20 (*2*), 50 (*3*) и 85°C (*4*).

Одним из подходов к растворению PuO_2 в карбонатных средах является предварительный перевод диоксида в другую форму, которая легче переходит в раствор, чем исходное соединение. В качестве возможного варианта такого подхода является конверсия диоксида в пероксидное соединение при вымачивании в концентрированном водном растворе H_2O_2, при которой прочная кристаллическая решетка диоксида разрушается и перестраивается в решетку другого, более растворимого соединения. Например, при обработке гидроксида Pu(IV) концентрированным раствором H_2O_2 происходит его трансформация в пероксидное соединение Pu(IV), которое после окисления в присутствии персульфат-иона легко растворяется в 0.5 моль/л Na_2CO_3 [43]. Без окисления персульфатом продукты пероксидной конверсии малорастворимы в растворе 0.5–1.0 моль/л Na_2CO_3 [44], тогда как в присутствии 0.5 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$ протекает окисление Pu(IV) и растворимость продуктов пероксидной конверсии значительно повышается. Помимо малорастворимых в карбонатных средах

Таблица 3. Растворение порошка PuO_2 в карбонатных окислительных средах при Т : Ж = 1 : 2000, различных температурах и режимах подачи окислителя

Среда	Окислитель	*t*, °C	τ, мин	α, %	Режим подачи окислителя
1.0 моль/л Na_2CO_3	0.2 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$	25	90	1.7	Разовая подача кристаллического $(NH_4)_2S_2O_8$
	2.0 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$	25	120	3.6	
		50	40	2.0	
		85	85	5.6	
	4.0 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$	95	120	18.4	
2.0 моль/л Na_2CO_3	4.0 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$	25	60	6.0	Дробная подача кристаллического $(NH_4)_2S_2O_8$
2.0 моль/л Na_2CO_3	4.0 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$	25	60	6.1	Разовая подача кристаллического $(NH_4)_2S_2O_8$
1.0 моль/л Na_2CO_3	1.0 моль/л Na_2O_2	95	60	4.4	
	1.0 моль/л H_2O_2+ 1.0 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$	25	60	7.7	Разовая подача $(NH_4)_2S_2O_8$, дробная подача H_2O_2
	1.0 моль/л H_2O_2+ 1.0 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$	85	180	24.8	
1.0 моль/л NH_4HCO_3	1.0 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$	85	120	2.1	Разовая подача кристаллического $(NH_4)_2S_2O_8$

пероксидов Pu(IV) в содовых растворах образуется малорастворимое пероксо-карбонатное соединение Pu(IV) – $Na_3Pu_2(O_2)_2(CO_3)_6 \cdot 12H_2O$ [13].

Окислительное растворение диоксида нептуния в карбонатных средах

В окислительных условиях растворимость NpO_2 в нейтральных и основных растворах возрастает за счет образования более растворимых окисленных форм. Для окисления Np(IV) до Np(V) и Np(VI) и перевода его в более растворимые в щелочных и карбонатных средах формы могут быть использованы кислород воздуха, озон, перманганат-, персульфат-, перхлорат-, пербромат-, ферроцианид-, феррат- и хромат-ионы [45]. В карбонатно-пероксидных растворах нептуний в различных степенях окисления участвует в окислительно-восстановительных реакциях с образованием соединений Np(V). Нептуний(VI) в составе карбонатного комплекса $[Np^{VI}O_2(CO_3)_3]^{4-}$ в присутствии стехиометрического количества H_2O_2 восстанавливается до Np(V), а Np(IV) окисляется до Np(V). В обоих случаях происходит образование карбонатного комплекса $[Np^{V}O_2(CO_3)_3]^{5-}$. При добавлении избытка H_2O_2 происходит образование аморфного осадка коричневого цвета [46], что приводит к снижению содержания нептуния в карбонатном растворе.

В отсутствие добавок окислителя при длительной (в течение 24 ч) выдержке порошка NpO_2 в растворе 0.25 моль/л Na_2CO_3 с периодическим перемешиванием при температуре 20 ± 2°C, Т : Ж = 1 : 430 в раствор переходит не более 1.4% от исходного количества NpO_2. После добавления в карбонатный раствор 0.5 моль/л H_2O_2 концентрация нептуния в карбонатном растворе в течение 60 мин перемешивания уменьшалась с 29 до 6.9 мг/л, что соответствовало извлечению 0.3% от исходной массы NpO_2. При увеличении времени перешивания до 120 мин и добавлении дополнительных порции 30%-ного H_2O_2 в карбонатный раствор не наблюдали повышения растворения порошка NpO_2. Через 4 сут карбонатный раствор был окрашен в бледно-желтый цвет, концентрация нептуния в растворе составила 9.1 мг/л, что соответствовало $\alpha(NpO_2) = 0.4\%$.

После выдержки порошка NpO_2 без перемешивания в течение 1 ч в 30%-ном растворе H_2O_2 при Т : Ж = 1 : 400 и комнатной температуре в раствор переходит не более 1.0% NpO_2. После выдержки в течение 4 сут в раствор перешло около 1.6% NpO_2. Незначительный переход нептуния в раствор может быть обусловлен радиолитическим растворением NpO_2 под действием продуктов радиолиза в отсутствие CO_3^{2-}. При добавлении к выдержанному в течение 4 сут порошку NpO_2 водного раство-

Таблица 4. Растворение порошка NpO_2 в смеси Na_2CO_3–H_2O_2. $[Na_2CO_3]_{исх}$ = 0.5 моль/л, t = 20 ± 2°C, Т : Ж = 1 : 500

τ, мин	$[Na_2CO_3]_{равн}$, моль/л	$[H_2O_2]_{исх}$, моль/л	[Np], мг/л	α, %
Без УЗО				
60	0.38	2.3	2.6	0.14
150	0.34	1.0	15.0	0.87
С УЗО				
210	0.34	1.0	438.0	26.3
270	0.31		378.1	25.1
330	0.28		338.0	24.6
390	0.28		334.7	24.4
450	0.28		330.1	24.1
510	0.26		160.2	12.7

ра 2.0 моль/л Na_2CO_3 и последующей выдержке в ультразвуковой ванне в течение 30 мин извлечение NpO_2 в карбонатный раствор составило 7.2%. С повышением времени выдержки в ультразвуковой ванне извлечение NpO_2 в карбонатный раствор снижалось до 4.0% за 60 мин и до 3.7% за 120 мин, но далее не изменялось. Повышение извлечения NpO_2 в данных условиях может быть обусловлено воздействием ультразвуковых волн. Как отмечалось выше, УЗО позволяет существенно ускорять окислительное растворение U_3O_8 в водных растворах Na_2CO_3 и Na_2CO_3–H_2O_2, а также способствует получению более концентрированных карбонатных растворов U(VI) [4, 11]. Возникающие при прохождении ультразвука через жидкие и жидко-дисперсные среды акустические течения улучшают перемешивание и гомогенизацию системы, приводят к снижению толщины диффузионного слоя на границе твердое–жидкое, таким образом ускоряя массообменные процессы. Ультразвуковая кавитация, воздействуя на твердую фазу, измельчает ее, вызывая разрушение, обновление и увеличение площади реакционной поверхности [47]. При сонолизе воды, как и в случае радиолиза, происходит образование H_2O_2, O_2, O_3, а также радикалов $O^{\bullet}$ и $OH^{\bullet}$, которые, несмотря на низкий выход, обладают чрезвычайно сильными окислительными свойствами в щелочных средах и позволяют существенно ускорять окислительно-восстановительные реакции с участием ТУЭ [48]. Таким образом, создаются предпосылки к варианту сонохимического растворения оксидов урана и ТУЭ, а частности NpO_2 и PuO_2, в водных щелочных и карбонатных средах [48, 49]. В условиях УЗО растворов Na_2CO_3–H_2O_2 может происходить образование карбонатных радикалов, позволяющих ускорять химические процессы с участием нептуния.

Обработка в ультразвуковой ванне суспензии порошка NpO_2 в растворе 0.5 моль/л Na_2CO_3 в присутствии H_2O_2 при прочих равных условиях позволяет повысить растворимость NpO_2 с 0.9 до ~ 26.3% за 210 мин (табл. 4). Однако увеличение времени УЗО с 210 до 450 мин приводило к постепенному снижению $\alpha(NpO_2)$ с 26.3 до 24.1%. Карбонатный раствор после 450 мин УЗО был окрашен в желтый цвет и содержал 330.1 мг/л Np. Через 24 ч концентрация Np(VI) в карбонатном растворе снизилась с 330.1 до 18.4 мг/л, что соответствовало $\alpha(NpO_2)$ = 1.5%, при этом наблюдали образование осадка желтого цвета. Снижение концентрации нептуния может быть связано с гидролизом его карбонатных соединений в относительно разбавленных карбонатных растворах после сонохимического растворения и образованием малорастворимых продуктов гидролиза, выделяющихся из растворов в виде вторичного осадка.

Рассмотренные варианты окислительного растворения порошка NpO_2 в растворах Na_2CO_3 позволяют говорить о возможности перевода NpO_2 в карбонатные растворы в присутствии H_2O_2. Растворимость NpO_2 в изученной карбонатной системе существенно возрастает при УЗО, которая, по-видимому, приводит к ускорению окисления NpO_2 и последующего растворения окисленных форм нептуния в карбонатном растворе. В то же время необходимо проведение более детального исследования для уточнения протекающих в данной системе процессов и установления механизма сонохимического растворения NpO_2 и оксидов других ТУЭ в карбонатных средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены модельные эксперименты по прямому окислительному растворению порошков оксидов UO_2, U_3O_8, PuO_2 и NpO_2 в водных растворах $NaHCO_3/Na_2CO_3$–$H_2O_2/2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2/M_2S_2O_8$, где M = Na^+, K^+ или NH_4^+. Экспериментально подтверждена принципиальная возможность раство-

рения порошков PuO_2 и NpO_2 в растворах Na_2CO_3 в окислительных условиях. Установлено, что при подборе оптимальных условий и режимов процесса окислительного растворения возможно достижение полноты растворения оксидов ТУЭ в карбонатных средах. К факторам, способствующим повышению растворимости оксидов ТУЭ в карбонатных средах, относятся повышение температуры среды, концентрации карбонатного реагента и окислителя, организация режима дробной подачи окислителя для поддержания постоянного значения ОВП, а также использования способов дополнительной химической (корректировка pH карбонатного раствора или добавка сильного комплексообразователя) и механической (ультразвуковой) интенсификации.

Низкая скорость окислительного растворения порошков NpO_2 и PuO_2 обусловлена низким значением ОВП карбонатно-пероксидных систем, а также неустойчивостью карбонатных растворов вследствие гидролиза карбонатных комплексов ТУЭ. Образование вторичных (гидролитические продукты и продукты окисления) малорастворимых форм Np(IV), Np(V), и Pu(IV) приводит к увеличению диффузионного сопротивления в гетерогенной системе и замедляет скорость процесса окисления/растворения порошков NpO_2, PuO_2, а также UO_2 и U_3O_8.

Воздействие ультразвуковой кавитации на суспензию оксидов NpO_2 или PuO_2 в карбонатном растворе позволяет снизить диффузионное сопротивление в гетерогенной системе за счет механического обновления поверхности растворяемой твердой фазы оксида актиноида и интенсификации массообмена. Ультразвуковое воздействие, по-видимому, не ограничивается только механическим действием на твердую фазу оксида актиноида. Химическое воздействие ультразвука на жидкую фазу связано с образованием активных частиц, интенсифицирующих химические процессы окисления и растворения и влияющих на химические равновесия в карбонатных окислительных системах, содержащих актиноиды. Полученные результаты подтверждают возможность организации варианта сонохимического растворения оксидов актиноидов в карбонатных средах, однако в этой области требуется проведение дальнейших детальных исследований. В то же время УЗО ускоряет вторичные процессы гидролиза карбонатных комплексов актиноидов, в результате которых накапливаются вторичные Np/Pu/U-содержащие осадки. Стабилизация карбонатных растворов актиноидов и предотвращение накопления вторичных осадков могут быть организованы за счет введения дополнительных комплексообразующих агентов и корректировки pH карбонатных растворов газацией углекислым газом. Таким образом, факторами повышения скорости окислительного растворения оксидов актиноидов в карбонатных средах и повышения устойчивости образующихся растворов могут быть: 1) повышение окислительно-восстановительного потенциала среды растворения; 2) регулировка pH среды или добавка комплексообразователей, эффективно удерживающих ТУЭ в карбонатных растворах и позволяющих переводить вторичные малорастворимые соединения нептуния, плутония и урана в растворимые формы; 3) проведение окислительного растворения оксидов актиноидов в карбонатных растворах в условиях механического обновления поверхности растворяемой твердой фазы, например, ультразвуковая обработка, и снижения диффузионного сопротивления при доставке реагирующих компонентов к реакционным центрам на поверхности оксидной фазы.

Полученные результаты являются научной базой для обоснования и разработки вариантов как совместного, так и раздельного растворения урана и ТУЭ за счет комбинации окислителей, изменением условий и режимов проведения окислительного растворения уранового и смешанного уран-плутониевого ОЯТ в карбонатных средах в КАРБЭКС-процессе. На основании полученных результатов могут быть разработаны физико-химические основы альтернативного метода выщелачивания урана, плутония и нептуния из ОЯТ в карбонатные растворы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Перевалову С.А. за помощь в проведении исследований окислительного растворения диоксида нептуния в карбонатных средах.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 20-63-46006.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Asanuma N., Asano Yu., Tomiyasu H.* // Proc. 5th Int. Conf. Recycling, Conditioning and Disposal (RECOD 98). Bern: ENS, 1998. P. 709–716.
2. *Goff G.S., Brodnax L.F., Cisneros M.R., Williamson K.S., Taw F.L., May I., Runde W.* // AIChE Annual Meet. Conf. Proc. Salt Lake City: AIChE, 2007. 393c.
3. *Kim K.W., Chung D.Y., Yang H.B., Yang J.K., Lim E.H., Lee K.C., Song K.S.* // Nucl. Technol. 2009. Vol. 166, N 2. P. 170–179.
4. *Stepanov S.I., Chekmarev A.M.* // Dokl. Chem. 2008. Vol. 423, N 1. P. 276–278.
5. *Stepanov S.I., Boyarintsev A.V., Vazhenkov M.V., Myasoedov B.F., Nazarov E.O., Safiulina A.M., Tananaev I.G., Hen Vin So, Chekmarev A.M., Civadze A Yu.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81, N 9. P. 1949–1959.
6. *Stepanov S.I., Boyarintsev A.V.* // Nucl. Eng. Technol. 2022. Vol. 54, N. 7. P. 2339–2358.
7. *Peper S.M., Brodnax L.F., Field S.E., Zehnder R.A., Valdez S.N., Runde W.H.* // J. Ind. Eng. Chem. Res. 2004. Vol. 43. P. 8188–8193.
8. *Smith S.C., Peper S.M., Douglas M., Ziegelgruber K.L., Finn E.C.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 282. P. 617–621.
9. *Chung D.Y., Seo H.S., Lee J.W., Yang H.B., Lee E.H., Kim K.W.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. Vol. 284. P. 123–129.
10. *Goff G.S., Long K.M., Reilly S.D., Jarvinen G.D., Runde W.H.* // 36th Actinide Separations Conf. Chattanooga: PNNL, 2012. LA-UR-12-21528.
11. *Stepanov S.I., Boyarintsev A.V., Chekmarev A.M.* // Dokl. Chem. 2009. Vol. 427, N 2. P. 202–206.
12. *Clark D., Hobart D., Neu M.* // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 25–48.
13. *Goff G.S., Brodnax L.F., Cisneros M.R., Runde W.H.* // AIChE Annual Meet. Conf. Proc. Salt Lake City: AIChE, 2007. 271e.
14. *Shilov V.P., Yusov A.B., Gogolev A.V., Fedoseev A.M.* // Radiochemistry. 2005. Vol. 47, N 6. P. 558–562.
15. *Soderquist C.Z., Johsen A.M., McNamara B.K., Hanson B.D., Chenault J.W., Carson K.J., Peper S.M.* // J. Ind. Eng. Chem. Res. 2011. Vol. 50. P. 1813–1818.
16. *Kim K.W., Lee J.W., Chung D.Y., Lee E.H., Kang K.H., Lee K.W., Song K.C., Yoo M.J., Park G.I., Moon J.K.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 292. P. 909–916.
17. *Kim K.W., Hyun J.T., Lee E.H., Park G.I., Lee K.W., Yoo M.J., Song K.C., Moon J.K.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. Vol. 418. P. 93–97.
18. *Kweto B., Groot D.R., Stassen E., Suthiram J., Zeevaart J.R.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 302. P. 131–137.
19. *Stassen L., Suthiram J.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 305. P. 41–50.
20. *Stassen L., Suthiram J., Topkin J.* // Annual Waste Management Symp. (WM2014). Arizona: Curran Associates, 2014. Paper № 14399.
21. *Lee E.H., Yang H.B., Lee K.Y., Kim K.W., Chung D.Y., Moon J.K.* // J. Korean Radioact. Waste Soc. 2013. Vol. 11, N 2. P. 85–93.
22. *Lee E.H., Lee K.Y., Chung D.Y., Kim K.W., Lee K.W., Moon J.K.* // J. Korean Radioact. Waste Soc. 2012. Vol. 10, N 2. P. 77–85.
23. *Soderquist C.Z., McNamara B.K., Oliver B.M.* // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 378, N 3. P. 299–304.
24. *Steward S.A., Gray W.J.* // Proc. 5th Annual Int. Conf. High Level Radioactive Waste Management. New York: ASCE, 1994.
25. *Steward S.A., Mones E.T.* // MRS Online Proc. Library. 1996. Vol. 465. P. 557–564.
26. *Allen G.C., Tucker P.M., Tyler J.W.* // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. P. 224–230.
27. *Chervyakov N.M., Boyarintsev A.V., Andreev A.V., Stepanov S.I.* // RAD Conf. Proc. 2021. Vol. 5. P. 68–74.
28. *Gotcu-Freis P.* High Temperature Thermodynamic Studies on the Transuranium Oxides and Their Solid Solutions. Amsterdam: IOS, 2011. P. 180.
29. *Asanuma N., Harada M., Ikeda Y., Tomiyasu H.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2001. Vol. 38, N 10. P. 866–871.
30. *Pehrman R., Ammea M., Roth O., Ekeroth E., Jonsson M.* // J. Nucl. Mater. 2010. Vol. 397, N 1–3. P. 128–131.
31. *Roth O.* Redox chemistry in radiation induced dissolution of spent nuclear fuel: from elementary reactions to predictive modeling: Doctoral Thesis in Chemistry. Stockholm: KTH, 2008. P. 73.
32. *Buck E.C., Hanson B.D. McNamara B.K.* // Geological Society, London, Special Publications. 2007. Vol. 236, N 1. P. 65–88.
33. *Kleykamp H.* // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 131, N 2–3. P. 221–246.

34. *Thomas L.E., Beyer C.E., Chariot L.A.* // J. Nucl. Mater. 1992. Vol. 188. P. 80–89.

35. *Марков В.К., Виноградов А.В., Елинсон С.В.* Уран, методы его определения. М.: Атомиздат, 1960. 265 с.

36. *Marczenko Z., Balcerzak M.* Analytical Spectroscopy Library. Vol. 10: Separation, Preconcentration, and Spectrophotometry in Inorganic Analysis. New York: Elsevier, 2000. P. 521.

37. *Бояринцев А.В.* Окислительное растворение U_3O_8 в карбонатных растворах при переработке ОЯТ в КАРБЭКС-процессе: Дис. ... к.х.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. С. 169.

38. *Boyarintsev A.V., Stepanov S.I., Kostikova G.V., Zhilov V.I., Chekmarev A.M., Tsivadze A.Y.* // Nucl. Eng. Technol. 2019. Vol. 51, N 7. P. 1799–1804.

39. *Hou C., He M., Fang H., Zhang M., Gao Y., Jiao C., He H.* // 2023. Vol. 55, N 1. P. 63–70. https://doi.org/10.1016/j.net.2022.09.025.

40. *Clifford W.E., Bullwinkel E.P., McClaine L.A., Noble Jr.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80, N 12. P. 2959–2961.

41. *Nitsche H.* // Inorg. Chim. Acta. 1987. Vol. 127. P. 121–128.

42. *Clark D.L., Hobart D.E., Neu M.P.* // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 25–48.

43. *Nikonov M.V., Tananayev I.G., Myasoyedov B.F.* // Radiochemistry. 2010. Vol. 52, N 1. P. 27–30.

44. *Поляков С.А., Вольф А.С., Костикова Г.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И., Чекмарев А.М.* // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 10. С. 73–75.

45. *Тананаев И.Г.* Химическое поведение нептуния, плутония, америция в щелочных средах: Дис. ... д.х.н. М.: ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 1998. С. 356.

46. *Jarvinen G.D., Runde W.H., Goff G.S.* // Proc. Symp. Emerging Trends in Separation Science and Technology (SESTEC-2010). Mumbai: Bhabha Atomic Research Centre, 2010.

47. *Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н., Эскин Г.И.* Основы физики и техники ультразвука. М.: ВШ, 1987. 352 с.

48. *Nikonov M.V., Shilov V.P., Krot N.N.* // Abstracts of Int. Conf. Actinides-89. Moscow: Nauka, 1989. P. 359.

49. *Никонов М.В., Шилов В.П.* // Тез. докл. III Всесоюзн. конф. «Химия нептуния и плутония». Л.: Наука, 1987. С. 67.