

РАСТВОРЕНИЕ ОКСИДОВ АКТИНОИДОВ В КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2023 г. Н. М. Червяков^{а, б}, А. В. Бояринцев^{а, б, *},
Г. В. Костинова^б, 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

^б 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 $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2/2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}_2/\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8$, где $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ 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 непутия, а также отработавшего ядерного топлива в карбонатных средах.

Ключевые слова: диоксид урана, октаоксид триурана, диоксид плутония, диоксид непутия, 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 неокислотной 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 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 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.

¹По 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 $\{\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_x(\text{CO}_3)_{3-x}]\}$ и полиядерные $\{\text{Na}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_2], \text{Na}_6[(\text{UO}_2)_3(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_4]\}$ анионные комплексы, обладающие более высокой растворимостью – 150–180 г/л U(VI) – по сравнению с комплексом $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ [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 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ в качестве растворителя была продемонстрирована при извлечении U(VI) из образцов коммерческого ОЯТ [15], отходов производства уран-гадолиниевого оксидного

топлива $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ [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: $\text{UO}_2 < \text{U}_3\text{O}_8 < \text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [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: $\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [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 радиолит воды с образованием H_2O_2 , O_2 и различных радикальных продуктов. Радикалы $\text{O}^\bullet$ и $\text{OH}^\bullet$ 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 радиолитического растворения PuO_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 $\text{UO}_2 > \text{PuO}_2 > \text{PuO}_2$. 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 $30\text{--}45 \text{ ГВт}\cdot\text{сут}/(\text{т U})$ после 27–28-летней выдержки в водных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ была продемонстрирована в работе [15].

Из-за недостаточной изученности поведения оксидов PuO_2 и PuO_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 Pu(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 PuO_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 раство-

рения 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 ($2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$), NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 8-оксигинолин, 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 течение 4 ч при 1200°C в воздушной атмосфере, представляющий кристаллический порошок оливково-зеленого цвета. Также использовали порошки диоксида нептуния-237 и оксидов природного урана: $\text{UO}_{2.25}$, U_3O_8 . Значения величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) используемых в работе образцов порошков оксидов актиноидов представлены в табл. 1. Образцы порошков U_3O_8 получали при термической обработке порошка $\text{UO}_{2.25}$ в атмосфере воздуха в режиме 120 мин нагрев–120 мин изотермическая выдержка–медленное охлаждение вместе с печью. С повышением температуры обработки $\text{UO}_{2.25}$ происходит снижение $S_{\text{уд}}$ 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 $S_{\text{уд}}$ и D_{50} образцов порошков PuO_2 , $\text{UO}_{2.25}$ и U_3O_8

Образец	PuO_2	$\text{UO}_{2.25}$	U_3O_8				
$t_{\text{прок}}, ^\circ\text{C}$	1200	–	480	600	800	1000	1200
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	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 ($t_{\text{прок}}$) $\text{UO}_{2.25}$ 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-сульфоукислоты [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 ($\lambda_{\text{max}} = 653$ 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 ионометра 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 $\text{UO}_{2.25}$ 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 ($25\text{--}75$) $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

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/см². После загрузки всех ре-

агентов 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, $\nu = 37$ 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 М – катион щелочного металла или аммония, является достижение и поддержание требуемого значения ОВП в системе. Пероксид водорода является бесцветным 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 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 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 $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ – x моль/л H_2O_2 где $x = 0.1$ – 0.5 , в условиях дробной подачи H_2O_2 или $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. 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, $T : Ж = 1 : 50$ 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 $T : Ж$ 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 $T : Ж$ 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, $t_{\text{прок}}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	Среда	Окислитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$\alpha, \%$
$\text{UO}_{2.25}$	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 $2\text{Na}_2\text{CO}_3-3\text{H}_2\text{O}_2$	25	210	77.9
				75	180	96.4
$\text{U}_3\text{O}_8, 480^\circ\text{C}$	3.8	1.0 моль/л Na_2CO_3	0.1 моль/л H_2O_2	75	90	>99.9
$\text{U}_3\text{O}_8, 800^\circ\text{C}$	1.8				120	89.0
$\text{U}_3\text{O}_8, 1000^\circ\text{C}$	0.8				300	67.2
$\text{U}_3\text{O}_8, 600^\circ\text{C}$	3.7	1.0 моль/л Na_2CO_3	0.1 моль/л H_2O_2	25	300	34.5
				75	90	>99.9
				75	240	42.7
$\text{U}_3\text{O}_8, 1200^\circ\text{C}$	0.1					21.7
						42.7
						62.3
$\text{U}_3\text{O}_8, 480^\circ\text{C}$	3.8	1.0 моль/л Na_2CO_3^a	0.1 моль/л $2\text{Na}_2\text{CO}_3-3\text{H}_2\text{O}_2$			86.0
				25	210	96.4
				75	60	>99.9
$\text{U}_3\text{O}_8, 1200^\circ\text{C}$	0.1			25	270	38.0
				75	150	99.7
				75	150	99.7
$\text{U}_3\text{O}_8, 480^\circ\text{C}$	3.8	1.0 моль/л NaHCO_3	0.1 моль/л H_2O_2	25	210	47.2
				75	30	>99.9
				75	30	>99.9
$\text{U}_3\text{O}_8, 600^\circ\text{C}$	3.7			25	180	34.2
				75	90	>99.9
				75	90	>99.9
$\text{U}_3\text{O}_8, 800^\circ\text{C}$	1.8			25	240	31.9
				75	180	>99.9
				75	180	>99.9
$\text{U}_3\text{O}_8, 1200^\circ\text{C}$	0.1			25	210	8.0
				75		66.9
				75		66.9
		1.0 моль/л Na_2CO_3 0.1 моль/л 8-оксихинолин	0.1 моль/л H_2O_2	50	240	54.3
				75		89.9
				75		89.9
$\text{U}_3\text{O}_8, 1200^\circ\text{C}$	0.1	1.0 моль/л Na_2CO_3 0.1 моль/л Трилон Б	0.1 моль/л H_2O_2	50		95.8
				75		95.8
				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 $2\text{Na}_2\text{CO}_3-3\text{H}_2\text{O}_2$ 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 $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 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 свежесозаженный $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в раствор Na_2CO_3 способствует окислению Pu(IV) до Pu(VI) с образованием устойчивого растворимого соединения $\text{Na}_4[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$, при этом растворимость окисленного плутония повышается до 0.5–1.0 г/л. Растворимость «состаренного» в течение двух недель $\text{Pu}(\text{OH})_4$ в растворе Na_2CO_3 в присутствии 0.1 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 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 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Повышение температуры карбонатного раствора и концентрации окислителя, приводит к повышению растворимости порошка PuO_2 в карбонатной системе (рис. 1).

В смеси $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2O_2 скорость растворения порошка PuO_2 в растворе 1.0 моль/л Na_2CO_3 повышается, а значение $\alpha(\text{PuO}_2)$ за 180 мин перемешивания при дробной подаче H_2O_2 достигает ~25% (табл. 3).

Повышение температуры с 20 до 85°C позволяет повысить $\alpha(\text{PuO}_2)$ на ~15%. В рассматривае-

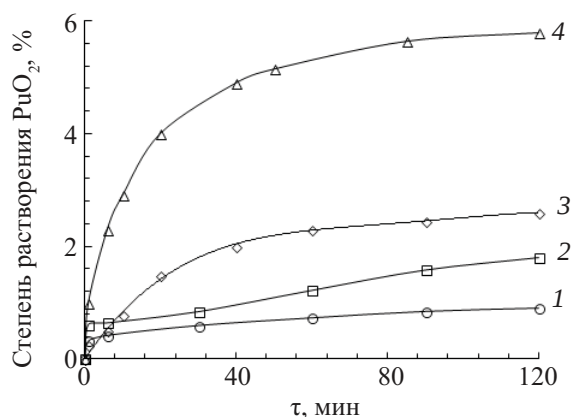


Рис. 1. Кинетические кривые растворения порошка PuO_2 в 1.0 моль/л Na_2CO_3 растворе в присутствии 0.2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 20°C (1) и 2.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 20 (2), 50 (3) и 85°C (4).

мых 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 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, повышение температуры с 20 до 90°C приводит к повышению $\alpha(\text{PuO}_2)$ с 6 до 24% (табл. 3).

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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 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 $T : Ж = 1 : 2000$, различных температурах и режимах подачи окислителя

Среда	Окислитель	$t, ^\circ\text{C}$	τ , мин	α , %	Режим подачи окислителя
1.0 моль/л Na_2CO_3	0.2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	25	90	1.7	Разовая подача кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
	2.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	25	120	3.6	
		50	40	2.0	
		85	85	5.6	
2.0 моль/л Na_2CO_3	4.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	95	120	18.4	Дробная подача кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
	4.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	25	60	6.0	
2.0 моль/л Na_2CO_3	4.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	25	60	6.1	Разовая подача кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
1.0 моль/л Na_2CO_3	1.0 моль/л Na_2O_2	95	60	4.4	Разовая подача $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, дробная подача H_2O_2
	1.0 моль/л H_2O_2	25	60	7.7	
	1.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$				
	1.0 моль/л H_2O_2	85	180	24.8	
1.0 моль/л NH_4HCO_3	1.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	85	120	2.1	Разовая подача кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

пероксидов Pu(IV) в содовых растворах образуется малорастворимое перексо-карбонатное соединение $\text{Pu(IV)} - \text{Na}_3\text{Pu}_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [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 $[\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 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 $[\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$. 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 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, $T : Ж = 1 : 430$ 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 перемешивания 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 $\alpha(\text{NpO}_2) = 0.4\%$.

После выдержки порошка NpO_2 без перемешивания в течение 1 ч в 30%-ном растворе H_2O_2 при $T : Ж = 1 : 400$ 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 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$. $[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{исх}} = 0.5$ моль/л, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $T : Ж = 1 : 500$

τ , мин	$[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{равн}}$, моль/л	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{исх}}$, моль/л	$[\text{Np}]$, 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 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$, 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 радиолитического, происходит образование H_2O_2 , O_2 , O_3 , а также радикалов $\text{O}^\bullet$ и $\text{OH}^\bullet$, 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 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ 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 $\alpha(\text{NpO}_2)$ 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 $\alpha(\text{NpO}_2) = 1.5\%$, 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 $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2/2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2/\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8$, где $\text{M} = \text{Na}^+$, 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., Myasodov B.F., Nazarov E.O., Safulina 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., Ekeröth 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., Кости́кова 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.