

*На правах рукописи*



**САМСОНОВ МАКСИМ ДМИТРИЕВИЧ**

**ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ  
ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА, СОДЕРЖАЩИМ ОРГАНИЧЕСКИЕ  
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ**

*02.00.14- Радиохимия*

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

МОСКВА-2005

Работа выполнена в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской Академии Наук (ГЕОХИ РАН) и в Университете штата Айдахо, США.

**Научный руководитель:**

академик

**Мясоедов Б. Ф.**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук

**Валяшко В.М.**

доктор химических наук

**Марютина Т.А.**

**Ведущая организация:**

**Радиевый институт им. В.Г.Хлопина**

Защита состоится 21 апреля 2005 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д.002.109.01 в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН.

Автореферат диссертации разослан 18 марта 2005 г.

Ученый секретарь

диссертационного  
совета Д.002.109.01



доктор химических наук

**Кубракова И. В.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Большинство национальных программ развитых стран ориентировано на увеличение энерговооруженности общества, в том числе и за счет развития атомной энергетики, которая для таких стран, как Япония и большинство стран Европы, не обладающих собственными запасами каменного угля, природного газа и нефти, является главным источником энергии. В общем балансе ряда других государств она составляет от 30 до 70%. В целом, в настоящее время в мире функционирует около 600 атомных электростанций, производящих электрическую энергию.

Однако, негативную репутацию ядерной энергетике по сравнению с использованием традиционных источников энергии наряду с проблемами безопасности создают долгосрочные экологические проблемы, в том числе высокорadioактивные отходы (ВАО), образующиеся при переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ). В ядерной энергетике России, Франции, Великобритании и Японии принята концепция замкнутого топливного цикла. Эта концепция предусматривает строительство и эксплуатацию заводов для регенерации ОЯТ с целью повторного использования урана и плутония после их очистки от коротко-, средне- и долгоживущих продуктов деления. В реализуемом ныне и широко применяемом гидрометаллургическом процессе переработки ОЯТ концентрированная азотная кислота используется для растворения ОЯТ, а три-н-бутилфосфат (ТБФ), разбавленный до 15-40% органическим растворителем (керосином, четыреххлористым углеродом и т.д.), является экстрагентом урана и плутония (ПУРЭКС-процесс).

Главным недостатком ПУРЭКС-процесса, несмотря на его высокую эффективность, является образование больших количеств токсичных водных и органических ВАО. Развитие новых, экологически безопасных технологий для эффективной переработки ОЯТ, которые позволят устранить или существенно сократить объемы растворов-отходов, является одной из самых важных задач, стоящих перед ядерной промышленностью в настоящее время.

**Целью работы** являлось изучение возможности использования сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>), содержащего органические реагенты, для прямого растворения оксидов актинидов и лантанидов, с их последующим извлечением и разделением. При этом ставились задачи нахождения оптимальных условий для проведения этих процессов и выявления факторов, определяющих их эффективность.

**Научная новизна работы.** Впервые показано, что в СК-СО<sub>2</sub>, содержащем смесь теноилтрифторацетона (ТТА) и ТБФ, могут быть растворены весовые количества триоксида урана и полуторные оксиды лантана и неодима. Уран, лантан и неодим могут быть выделены из механической смеси их оксидов с оксидами тория и церия, которые в данной системе не растворяются. Показано, что применение ультразвука и повышение давления в системе способствует увеличению эффективности растворения триоксида урана.

Впервые исследовано растворение в СК-СОг, содержащем аддукт ТБФ-НЬЮз, весовых количеств оксидов тория, урана, нептуния, плутония и технеция, их смесей, а также твёрдых растворов оксидов нептуния, плутония, америция и европия в диоксиде урана. Показано, что в процессе сверхкритической экстракции (СКЭ) диоксидом углерода, содержащим аддукт ТБФ-НШз, могут быть растворены различные оксиды урана, уран может быть эффективно выделен из смеси его оксидов с диоксидами тория, нептуния и плутония, и что растворение диоксида урана происходит с окислением U(IV) до U(VI). Установлено, что в процессе СКЭ диоксидом углерода, содержащим аддукт ТБФ-КПЧОз, могут быть растворены весовые количества актинидов, находящихся в виде твердых растворов оксидов нептуния, плутония, америция и европия в диоксиде урана. Показано, что в процессе СКЭ диоксидом углерода, содержащим аддукт ТБФ-ННОз, извлечение Pu(IV) и Np(IV) из твердых растворов актинидов происходит без изменения их валентного состояния. Исследовано влияние температуры прокаливания твёрдых растворов оксидов актинидов в диоксиде урана и соотношения их оксидов в матрице твердого раствора на их растворение в СК-СОг, содержащем аддукт ТБФ-ННОз. Проведено растворение необлученного оксидного топлива (МОКС-топлива) в СК-СО<sub>2</sub>, содержащем аддукт ТБФ-ННОз. Исследовано влияние окислителей на растворение диоксида плутония в аддукте ТБФ-ННО.

**Практическая значимость.** Полученные в работе данные могут быть положены в основу метода прямого растворения облучённого оксидного уранового или смешанного уран-плутониевого топлива в СК-СОг, содержащем аддукт ТБФ-ННОз, с последующим разделением урана и плутония и отделением их от продуктов распада. Достоинством применения метода СКЭ для переработки ОЯТ является существенное сокращение объемов токсичных водных и органических радиоактивных отходов. Для изученных систем СК-СОг-ТБФ-ТТА и СК-СОг-ТБФ-ННОз диоксид углерода в сверхкритическом состоянии выполняет функцию экологически чистого и безопасного растворителя, который способен растворять комплексы ряда актинидов и лантанидов с ТТА и ТБФ, а также с аддуктом ТБФ-ННОз. После их транспортирования из экстракционной системы СК-СО<sub>2</sub> может быть легко отделен от растворенных в нем комплексов путем декомпрессии, а при необходимости возвращен в процесс.

### **Защищаемые положения**

1. Сверхкритическая экстракция весовых количеств оксидов урана и лантанидов диоксидом углерода, содержащим смесь ТТА и ТБФ.
2. Использование СК-СОг, содержащего аддукт ТБФ-Н>Юз, для растворения оксидов лантанидов, диоксида урана и оксидов других актинидов, механических смесей их оксидов и твердых растворов оксидов актинидов и европия в диоксиде урана, а также отделение урана от других актинидов.
3. Влияние окислителей на растворение диоксида плутония в аддукте ТБФ-ННО<sub>3</sub>.

4. Факторы, влияющие на эффективность растворения оксидов лантанидов и актинидов в СК-СО<sub>2</sub>, содержащем смесь ТТА и ТБФ, и аддукт ТБФ-ННО<sub>3</sub> (давление, температура и ультразвуковое воздействие).
5. Механизм образования комплексов актинидов с ТБФ-НМ)з в СК-СО<sub>2</sub>.
6. Влияние температуры прокаливании твердых растворов оксидов актинидов и европия в диоксиде урана и весового содержания в них актинидов на эффективность их растворения в СК-СОг, содержащем аддукт ТБФ с ННО<sub>3</sub>.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на III Российской конференции по радиохимии (Санкт-Петербург, 2000); XII Российской конференции по экстракции (Москва, 2001); II Всероссийской молодежной научной конференции по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики (Нижний Новгород, 2002); Joint symposium French academy of sciences and Russian academy of sciences «Actinides and Fission Products in Nuclear Fuel Cycle» (Paris, 2003); VI International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States (Prague, 2003); IV Российской конференции по радиохимии (Озёрск, 2003); II International Symposium on Supercritical fluid technology for energy and environment applications (Nagoya, 2003); IП Всероссийской молодежной научной конференции по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики (Нижний Новгород, 2004); I Международной научно-практической конференции - «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России» (Ростов-на-Дону, 2004); I Российской школе по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2004).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей в российских и иностранных журналах, а также 9 тезисов докладов в сборниках российских и международных конференций и симпозиумов. Работа «Растворение оксидов актинидов и лантанидов в сверхкритическом диоксиде углерода, насыщенном органическими лигандами» получила III место на конкурсе научных работ в области радиохимии для молодых научных сотрудников при Межведомственном научном совете по радиохимии при Президиуме РАН и Минатоме РФ (Москва, 2001). Доклад «Dissolution of actinide and lanthanide oxides in supercritical fluid carbon dioxide, containing various organic ligands» был удостоен III места на «VI International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States» (Прага, 2003).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 4 глав экспериментального материала с обсуждением результатов, выводов и списка используемой литературы из 90 наименований. Работа изложена на 102 страницах машинописного текста, включает 19 рисунков и 41 таблицу.

Благодарности. Работа выполнена в радиохимической лаборатории Института геохимии и аналитической химии РАН под чутким руководством заведующего лабораторией академика Бориса Федоровича Мясоедова, которому автор чрезвычайно благодарен за ценные советы, внимание и постоянную помощь в проведении данного исследования. Автор выражает глубокую признательность к.х.н.,с.н.с. Ю.М.Куляко и н.с. Т.И.Трофимову за полученные знания, переданный опыт, терпение, постоянную поддержку, обстоятельные консультации и неоценимую помощь в проведении работы и написании данной диссертации. Особая благодарность вед.тех.1 кат. Б.В.Савельеву, д.х.н.,в.н.с. А.Г.Шовикову и к.х.н.,с.н.с. Д.А.Маликову за технико-методическую помощь в проведении экспериментов, моральную поддержку, дискуссии и советы, а также к.х.н.,м.н.с. С.Е.Винокурову и м.н.с. В.В.Ткачеву за содействие в обработке результатов и оформлении диссертации.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор (Глава 1) посвящен рассмотрению особенностей сверхкритического состояния вещества, определяющего его свойства как растворителя и преимуществам его использования для растворения неполярных и слабо полярных соединений за счет особого сверхкритического состояния. Объяснен выбор диоксида углерода как экстрагента для СКЭ, и охарактеризованы преимущества его применения по отношению к другим веществам. Освещены процессы растворения и экстракции различных соединений в СК-СО<sub>2</sub>, а также рассмотрено влияние различных модификаторов на эффективность экстракции металлов. Рассмотрены различные методики СКЭ и методы сбора экстракта. Приведен краткий обзор использования СКЭ в промышленности и представлены данные о возможности управления процессом экстракции (растворяющей способности СК-СОг). Проведен анализ имеющихся в литературе данных об экстракции металлов СК-СО<sub>2</sub>, содержащим органические реагенты различных классов, и показаны перспективы его использования в ядерной энергетике для переработки ОЯТ. Приведено обоснование выбора ТТА и ТБФ, а также аддукта ТБФ-ННОз в качестве модификаторов СК-СОг, а также давления и температуры для работы с СК-СОг, и литературные данные по растворимости ТБФ в СК-СОг. Рассмотрен состав аддукта ТБФ-ННОз- Описаны эксперименты по определению растворимости ТТА в СК-СОг в условиях динамической и статической экстракции. Освещена проблема образования в ходе эксплуатации АЭС долгоживущего изотопа <sup>99</sup>Tc и необходимость выделения технеция из ОЯТ с учетом его большой подвижности в экосфере.

В экспериментальной части (Глава 2) описаны химические вещества, реагенты и радионуклиды, использованные в работе. Приведена методика приготовления образцов и их состав. Дан изотопный состав и ядерно-физические характеристики актинидов, использованных в работе. Описаны аппаратура и методы количественного и качественного анализа изучаемых систем (спектрофотометрия, радиометрия, рентгенофазовый анализ), а также

методы обработки полученных результатов. Приведены технические характеристики насосов высокого давления и параметры оборудования для СКЭ.

Схематично установка для СКЭ представлена на рис. 1. Её основными элементами являлись следующие устройства: шприцевой насос высокого давления *Си*; баллон с жидким диоксидом углерода (*2jr*, экстракционная ячейка *(9)*; лигандная ячейка *(10)* \ насос для высокоэффективной жидкостной хроматографии *(4X)*; фильтр *(13)*; сосуд с ТБФ *(51)*; запорные краны-клапаны *(6-1-6-6)*; хроматографический шкаф *(3)*; термостатируемая водяная баня (или ультразвуковая баня) *(11)*; улавливающий сосуд-сборник *(7)*; рестриктор-капилляр из плавленного кварца *(8)*; термостатируемая камера обогрева рестриктора *(14)*.

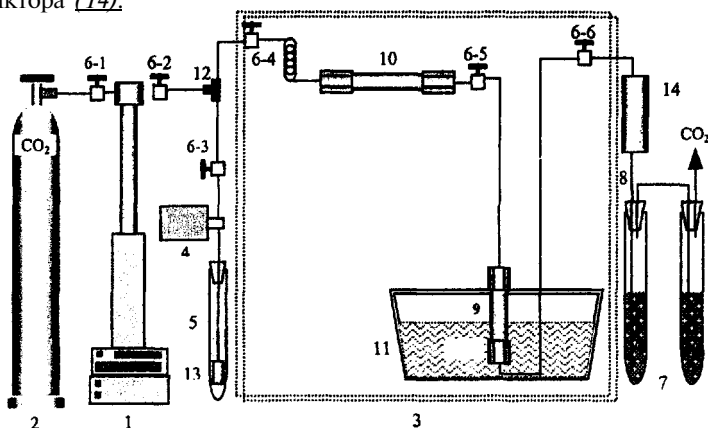


Рис. 1. Схема установки для сверхкритической экстракции

Методика экспериментов состояла в следующем: навеску исследуемого оксида элемента, смесь оксидов или твердый раствор оксидов вносили в стеклянную трубку, закрытую с обоих концов стекловатой, которую после взвешивания помещали в экстракционную ячейку *(9)* объемом ~5 мл. В лигандную ячейку *(10)* объемом ~10 мл, помещали навеску ТТА, смесь ТТА с ТБФ или же аддукт ТБФ-ННCh. Чистый ТБФ из сосуда *(5)* с постоянной скоростью (0,02 мл/мин) через специальный фильтр *(13)* подавали в систему с помощью дополнительного насоса для высокоэффективной жидкостной хроматографии *(4)*. Концентрация ТБФ в СК-СОг поддерживалась постоянной (5% от объема СК-СОг). Ячейки, хроматографический шкаф, водяная или «ультразвуковая» баня, в которую помещали ячейки, представляли собой «экстракционный блок», в котором поддерживали необходимую в системе температуру, обеспечивая тем самым условия «сверхкритичности». С помощью насоса *(1)* жидкий  $\text{CO}_2$  при заданном давлении подавали в экстракционный блок. Здесь жидкий  $\text{CO}_2$  нагревался до заданной температуры и переходил в сверхкритическое состояние. После насыщения в течение 10-15 минут органическим реагентом в лигандной ячейке *(10)* СК-СОг подавали в

экстракционную ячейку (9), в которой он контактировал в течение 15-20 минут с исследуемым образцом. Этот способ проведения процесса СКЭ обозначается далее как «статическая экстракция». После этого открывали запорный кран-клапан (6-6) и со скоростью 0,2-0,6 мл/мин в течение 15-60 мин пропускали поток СК-СО<sub>2</sub>, содержащий растворенные в нем комплексы элементов с органическим реагентом через рестриктор-капилляр (8) (плавленый кварц с внутренним диаметром 50 мкм и длиной ~25 см) в улавливающий сосуд-сборник (11, содержащий хлороформ или ТБФ. Рестриктор необходим для постепенного снижения давления в системе от рабочего (100-250 атм) до атмосферного и транспортирования целевого продукта экстракции в сосуд-сборник. Эта стадия СКЭ обозначается далее как «динамическая экстракция». Закрыв выходной кран (6-6), вновь проводили стадию «статической экстракции». После нескольких сменяющих друг друга циклов статической и динамической экстракции (обычно три) проводили стадию окончательной вентиляции экстракционной ячейки путем перекрытия крана-клапана (6-5) и её полную декомпрессию с переводом остатка продукта в сборник. Таким образом, процесс экстракции проводили при давлении, которое соответствовало сначала сверхкритическим, затем субкритическим (околокритическим) условиям с последующим снижением его до атмосферного. Такая организация процесса способствовала наиболее эффективному использованию органического реагента, насыщающего сверхкритический или субкритический СО<sub>2</sub>, так как реакция образования комплекса между актинидом и лигандом требует определённого времени, и если проводить только динамическую экстракцию, возможен вынос в сборник непрореагировавшего органического реагента.

Транспортированные из экстракционной ячейки и собранные в улавливающем сосуде-сборнике (7) комплексы металлов с органическими реагентами рекстрагировали раствором азотной кислоты 4-8М (в случае использования ТТА и ТБФ) или 0,1М HNO<sub>3</sub> (0,1М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (в случае использования аддукта ТБФ-НfЧO<sub>3</sub>) с последующей промывкой органической фазы дистиллированной водой. Далее определяли содержание актинидов и лантанидов в рекстракте с использованием методов АЭС-ИСП, спектрофотометрии и радиометрии. После завершения экспериментов из экстракционной ячейки извлекали стеклянную трубку и оставшийся оксид растворяли в смеси 6М HNO<sub>3</sub>+0,1М HF. Раствор также анализировали на содержание металлов, и по совокупности результатов анализа определяли количество экстрагированных элементов.

В главе 3 описаны эксперименты по экстрагированию урана и лантанидов из их оксидов и из смесей их оксидов сверхкритическим диоксидом углерода, содержащим смесь ТТА и ТБФ. Изучены факторы, влияющие на эффективность СКЭ. Большинство экспериментов проводили при P=150 атм и T=60°C.

**Экстрагирование урана, лантана и церия из их оксидов сверхкритическим диоксидом углерода, содержащим ТТА и ТБФ**

Данные по экстрагированию урана из его оксидов с использованием системы СК-СО<sub>2</sub>-ТТА-ТБФ, представленные в табл. 1, показывают, что в ходе динамической экстракции только из триоксида урана извлекается заметное количество (~40%) урана. Экстрагирование же урана из диоксида и закиси-окиси урана незначительно.

Таблица 1

**Экстрагирование U из его оксидов сверхкритическим СО<sub>2</sub>, содержащим ТТА и ТБФ**

**(мольное соотношение [V]:[ТТА]:[ТБФ]-1:50:20)**

| Оксид                         | Взято U, мг | Найдено U в сборнике |      |
|-------------------------------|-------------|----------------------|------|
|                               |             | мг                   | %    |
| UO <sub>3</sub>               | 22,9        | 8,5                  | 37,0 |
| UO <sub>2</sub>               | 23,9        | 1,19                 | 5,0  |
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | 30,9        | 0,65                 | 2,1  |

Полученные данные по экстрагированию урана из смеси его триоксида с оксидами лантанидов (Ce(FV) и La(III)) СК-СО<sub>2</sub>, содержащим ТТА и ТБФ, представленные в табл. 2, показывают, что U(VI) и La(III) экстрагируются практически одинаково, в то время как Ce(IV) практически не экстрагируется в данных условиях. В исходной смеси оксидов отношение [Ш]:[Ce] и [U]:[La] составляло примерно 2:1 и 1:2 соответственно.

Таблица 2

**Экстрагирование U(VI), Ce(IV) и La(III) из смеси их оксидов сверхкритическим СО<sub>2</sub>, содержащим ТТА и ТБФ**

**(мольное соотношение [Me]:[ТТА]:[ТБФ]-1:70:30)**

| Оксид                          | Взято Me, мг | Найдено Me в сборнике |      |
|--------------------------------|--------------|-----------------------|------|
|                                |              | мг                    | %    |
| UO <sub>3</sub>                | 20,4         | 9,8                   | 47,8 |
| CeO <sub>2</sub>               | 11,7         | 0,4                   | 3,4  |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 37,5         | 19,0                  | 51,0 |

Мольное соотношение [U]:[Ce] в экстракте приблизительно в 15 раз выше, чем в исходной смеси. Таким образом, в данной системе имеются потенциальные возможности для отделения церия от других РЗЭ и урана из смеси их оксидов. Мольное содержание ТТА и ТБФ в предыдущих экспериментах было избыточным относительно как урана, так и РЗЭ. Однако, поскольку часть лигандов может выноситься из системы с потоком СК-СО<sub>2</sub>, не вступая в реакцию комплексообразования с металлами, были проведены эксперименты по СКЭ при большем мольном избытке ТТА и ТБФ.

**Влияние концентрации ТТА и ТБФ в сверхкритическом диоксиде углерода на эффективность экстрагирования урана в процессе СКЭ**

Для этих экспериментов навеску ТТА растворяли в определенном объеме ТБФ, так, что бы их мольное соотношение было равно 2:1. После этого

необходимое количество смеси органических реагентов вносили в лигандную ячейку, и дальше экстракция шла в обычном порядке. Данные, представленные в табл. 3, показывают, что в случае экстракции урана приготовленной смесью ТТА-ТБФ повышение содержания органических реагентов в СК- $\text{CO}_2$  приводит к тому, что уран количественно экстрагируется из  $\text{UO}_3$ , когда соотношение  $[\text{Ц}]:[\text{ТТА}]:[\text{ТБФ}]$  становится равным -1:200:100.

Таблица 3

**Экстрагирование  $\text{U(VI)}$  сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , содержащим ТТА и ТБФ при различном мольном соотношении  $[\text{Ц}]:[\text{ТТА}]:[\text{ТБФ}]$**

| Взято U |       | Взято реагента |       |     |       | Отношение<br>[U]:[ТТА]:[ТБФ] | Найдено U в<br>сборнике |      |
|---------|-------|----------------|-------|-----|-------|------------------------------|-------------------------|------|
| мг      | ммоль | ТТА            |       | ТБФ |       |                              | мг                      | %    |
|         |       | мг             | ммоль | мл  | ммоль |                              |                         |      |
| 32,8    | 0,14  | 1470           | 6,6   | 0,9 | 3,3   | ~1:50:25                     | 12,6                    | 38,3 |
| 36,0    | 0,15  | 2316           | 10,4  | 1,4 | 5,2   | ~1:70:35                     | 16,4                    | 45,6 |
| 33,6    | 0,14  | 2361           | 18,6  | 2,5 | 9,3   | ~1:140:70                    | 28,1                    | 83,6 |
| 26,6    | 0,11  | 4720           | 21,2  | 2,9 | 10,6  | ~1:200:100                   | 24,7                    | 92,9 |
| 36,5    | 0,15  | 8330           | 37,4  | 5,1 | 18,7  | ~1:250:125                   | 33,1                    | 90,6 |

В табл. 4 представлены результаты по СКЭ U, La и Ce из  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$  при соотношении [металл]:[ТТА]:[ТБФ], равном ~1:200:100. Оказалось, что увеличение содержания органических реагентов относительно металлов не влияет на экстрагирование урана из  $\text{UO}_2$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$  и церия из  $\text{CeO}_2$ . Трехвалентный же лантан экстрагируется так же эффективно, как и шестивалентный уран.

Таблица 4

**Экстрагирование U, La(III) и Ce(IV) из их оксидов сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , содержащим ТТА и ТБФ (мольное соотношение  $[\text{Me}]:[\text{ТТА}]:[\text{ТБФ}]$  -1:200:100)**

| Взято                   |        |           | Взято реагентов |     | Найдено Me в сборнике |      |
|-------------------------|--------|-----------|-----------------|-----|-----------------------|------|
| оксид                   | Me, мг | Me, ммоль | ТТА             | ТБФ |                       |      |
|                         |        |           | мг              | мл  | мг                    | %    |
| $\text{UO}_2$           | 26,5   | 0,11      | 4800            | 3,0 | 0,9                   | 3,4  |
| $\text{U}_3\text{O}_8$  | 27,0   | 0,11      | 4600            | 3,0 | 0,8                   | 3,1  |
| $\text{La}_2\text{O}_3$ | 15,3   | 0,11      | 4590            | 2,8 | 13,8                  | 90,3 |
| $\text{CeO}_2$          | 16,2   | 0,12      | 5700            | 3,5 | 0,6                   | 3,4  |

Учитывая, что увеличение соотношения [орг. реагент]:[Me] связано с большим расходом реагента, что не технологично, было исследовано влияние других факторов на эффективность экстрагирования урана в процессе СКЭ.

**Влияние ультразвука на эффективность экстрагирования урана из его оксидов сверхкритическим диоксидом углерода, содержащим ТТА и ТБФ**

Поскольку ультразвук способствует ускорению многих процессов, протекающих в гетерогенных системах, были проведены эксперименты по СКЭ оксидов урана в условиях воздействия на систему ультразвука. Для этого использовали ультразвуковую баню с нагревателем. Экстракционную ячейку с

исследуемыми оксидами помещали в ультразвуковую баню (рис. 1), заполненную водой, в которой с помощью специальных преобразователей генерировались ультразвуковые волны высокой частоты (44-48 кГц). Результаты ультразвукового воздействия на экстрагирование урана из его оксидов СК-ССБ, содержащим ТТА и ТБФ, представленные в табл. 5, показывают, что уран из  $UO_3$  в изучаемой системе практически количественно экстрагируется даже при сравнительно небольшом избытке органического реагента. Однако применение ультразвука не приводит к улучшению экстрагированию урана ни из  $UO_2$ , ни из  $U_3O_8$ .

Таблица 5

**Экстрагирование U из его оксидов сверхкритическим  $CO_2$ , содержащим ТТА и ТБФ с применением ультразвукового воздействия на систему**  
(мольное соотношение  $[U]:[TTA]:[ТБФ]$  - 1:50:25)

| Оксид    | Взято U, мг | Найдено U в сборнике |      |
|----------|-------------|----------------------|------|
|          |             | мг                   | %    |
| $UO_3$   | 25,2        | 24,0                 | 96,5 |
| $UO_2$   | 23,9        | 1,2                  | 5,0  |
| $U_3O_8$ | 30,9        | 0,7                  | 2,3  |

Экстрагирование урана из его оксидов СК-СОг, содержащим ТТА и ТБФ, представляет собой гетерогенную реакцию, протекающую на поверхности раздела фаз. Кинетика таких реакций определяется удельной поверхностью оксидов, которая в свою очередь определяется температурой получения оксидов урана, а также их кристаллической структурой ( $UO_2$  - гранецентрированная,  $изО_8$  - орторомбическая и  $UO_3$  - октоэдрическая). Возможно, образец  $UO_3$  значительно легче активируется под влиянием ультразвука по сравнению с  $UO_2$  и  $ibOg$ , что приводит к улучшению гетерогенного растворения  $UO_3$ .

Приведенные в табл. 6 данные показывают, что применение ультразвука позволяет эффективно разделять U(VI) и Ce(IV) при СКЭ смеси их оксидов даже при небольших избытках лигандов по отношению к металлу. Мольное соотношение  $[U]:[Ce]$  в экстракте в ~50 раз выше, чем в исходной смеси.

Таблица 6

**Экстрагирование U(VI) и Ce(IV) из смеси их оксидов сверхкритическим  $CO_2$  содержащим ТТА и ТБФ, с применением ультразвукового воздействия на систему**  
(мольное соотношение  $[Me]:[TTA]:[ТБФ]$  - 1:50:25)

| Оксид   | Взято Me, мг | Найдено Me в сборнике |      |
|---------|--------------|-----------------------|------|
|         |              | мг                    | %    |
| $UO_3$  | 23,1         | 22,8                  | 98,7 |
| $CeO_2$ | 14,3         | 0,3                   | 2,1  |

***Влияние давления на эффективность экстрагирования урана из его оксидов сверхкритическим диоксидом углерода, содержащим смесь ТТЛ и ТБФ***

Поскольку плотность СК-СОг, а следовательно, и его способность растворять соответствующие комплексы органических реагентов с металлами, увеличивается с ростом давления, были выполнены эксперименты по экстрагированию урана из его оксидов при различных давлениях в системе СК-СОг-ТТА-ТБФ. Температура системы в этих экспериментах была постоянной и равнялась 60°С. Полученные в ходе этих экспериментов данные, приведенные в табл. 7, показывают, что увеличение давления в СК-СОг от 150 до 250 атм за счет возрастания плотности СК-СОг от 0,605 г/см<sup>3</sup> до 0,791 г/см<sup>3</sup>, соответственно, повышает эффективность экстрагирования урана из его триоксида даже при небольшом избытке органического реагента относительно урана, однако не оказывает влияния на экстрагирование урана из его диоксида.

Таблица 7

***Влияние давления в системе СК-СОг-ТТА-ТБФ на экстрагирование U из его оксидов***

***(мольное соотношение [Me]:[ТТЛ]:[ТБФ] ~ 1:50:25)***

| Оксид           | Взято U, мг | Найдено U в сборнике |      | Р, атм |
|-----------------|-------------|----------------------|------|--------|
|                 |             | мг                   | %    |        |
| UO <sub>3</sub> | 22,9        | 8,5                  | 37,0 | 150    |
|                 | 36,4        | 24,9                 | 68,5 | 200    |
|                 | 30,7        | 24,0                 | 78,2 | 250    |
| UO <sub>2</sub> | 19,2        | 0,6                  | 3,2  | 250    |

*В Главе 4* описаны эксперименты по экстрагированию урана и других актинидов, лантанидов и технеция, из их оксидов, из смесей их оксидов и из твердых растворов оксидов актинидов сверхкритическим диоксидом углерода, содержащим аддукт ТБФ-ЮЮ<sub>3</sub>. Изучены факторы, влияющие на эффективность СКЭ. Аддукт ТБФ-НШ<sub>3</sub> готовили из 100% ТБФ и 12М HNO<sub>3</sub> интенсивным перемешиванием в течение 10-15 мин их равных объемов с последующим разделением фаз центрифугированием и отделением органической фазы от HNO<sub>3</sub>.

***Экстрагирование урана из его оксидов сверхкритическим диоксидом углерода, содержащим аддукт ТБФ-ННз***

Полученные данные (табл. 8, рис. 2) по экстрагированию урана из его оксидов в системе СК-СОг-ТБФ-НЖБ показывают, что в отличие от системы СК-СОг-ТТА-ТБФ, система СК-СО<sub>2</sub>-ТБФ-НЖз оказывается пригодной для экстрагирования урана не только из UO<sub>3</sub>, но и, что наиболее важно, из иОг. Однако в условиях динамической экстракции диоксида урана удалось экстрагировать только ~20% урана.

**Экстрагирование U из его оксидов сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ-ШО<sub>3</sub>**

( $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $P=150\text{ атм}$ ,  $[U]:[TE<P-HNO_3] - 1:10$ , динамическая экстракция)

| Оксид                         | Взято U, мг | Найдено U в сборнике |      |
|-------------------------------|-------------|----------------------|------|
|                               |             | мг                   | %    |
| UO <sub>3</sub>               | 39,2        | 29,3                 | 74,9 |
| UO <sub>2</sub>               | 35,1        | 8,3                  | 23,6 |
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | 39,4        | 2,9                  | 7,4  |

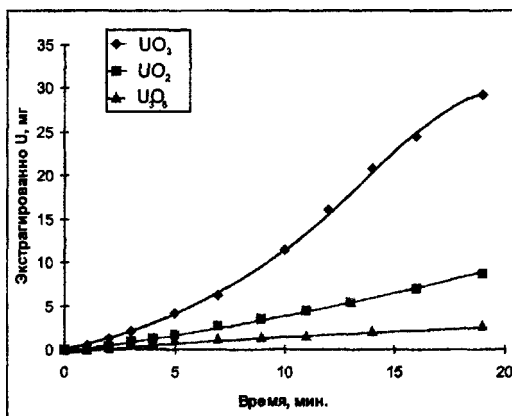


Рис. 2. Кинетика экстрагирования урана из его оксидов СК-CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ-HNO<sub>3</sub>,  $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $P=150\text{ атм}$

Чередование статической и динамической экстракции позволяет при прочих равных условиях (табл. 9) практически количественно экстрагировать уран из его диоксида. Причиной является окисление U(IV) до U(VI) азотной кислотой, содержащейся в аддукте ТБФ-ШТО<sub>3</sub>, что было показано спектрофотометрически.

**Экстрагирование U(IV) сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ-HNO<sub>3</sub>**

( $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $P=150\text{ атм}$ ,  $[U]:[TEO-HNO_3] - 1:10$ , чередование статической и динамической экстракции)

| Взято U, мг | Найдено U в сборнике |      |
|-------------|----------------------|------|
|             | мг                   | %    |
| 19,9        | 17,7                 | 89,1 |
| 31,5        | 30,3                 | 96,3 |
| 88,3        | 83,2                 | 94,2 |

В случае UO<sub>3</sub> экстрагирование урана происходит быстрее, так как отсутствует стадия окислительно-восстановительного процесса, требующая

определенного времени. Экстрагирование урана из  $U_3O_8$  идет хуже, чем из  $UO_2$ , по-видимому, из-за особенностей строения кристаллической решетки  $U_3O_8$ .

**Экстрагирование лантанидов и Th из их оксидов сверхкритическим диоксидом углерода, содержащим аддукт ТБФ- $HNO_3$**

Полученные результаты, представленные в табл. 10, показывают, что  $La(III)$  и  $Nd(III)$  в отличие от оксидов  $Ce(IV)$  и  $Th(IV)$ , так же хорошо экстрагируются из их оксидов СК- $CO_2$ , содержащим аддукт ТБФ-НМЗ, как и уран.

Таблица 10

**Экстрагирование  $La(III)$ ,  $Nd(III)$ ,  $Ce(IV)$  и  $Th(IV)$  из их оксидов сверхкритическим  $CO_2$ , содержащим аддукт  $TEO-HNO_3$  ( $T=60^\circ C$ ,  $P=150 \text{ атм.}$  [ПГ]ТБФ- $HNO_3$ ]-1:10, чередование статической и динамической экстракции)**

| Оксид     | Взято Me, мг | Найдено Me в сборнике |      |
|-----------|--------------|-----------------------|------|
|           |              | мг                    | %    |
| $La_2O_3$ | 25,1         | 24,9                  | 99,2 |
| $Nd_2O_3$ | 28,6         | 27,9                  | 97,6 |
| $CeO_2$   | 36,9         | 0,0                   | 0,0  |
| $ThO_2$   | 25,1         | 0,2                   | <0,1 |

**Экстрагирование урана из его оксидов жидким  $CO_2$ , содержащим аддукт ТБФ-НМЗ**

Эксперименты по экстрагированию урана жидким  $CO_2$ , содержащим аддукт ТБФ-НМЗ, при  $T=25^\circ C$  и  $P=80 \text{ атм.}$  (табл. 11) показали, что его извлечение из  $UO_2$  в отличие от извлечения из  $UO_3$  идет крайне медленно. Экстрагирование урана из  $UO_3$  протекает так же эффективно, как и в условиях СКЭ ( $T=60^\circ C$ ,  $P=150 \text{ атм.}$ ).

Таблица 11

**Экстрагирование U из его оксидов жидким  $CO_2$ , содержащим ТБФ- $HNO_3$  ( $T=20-25^\circ C$ ,  $P=80 \text{ атм.}$ )**

| Оксид  | Режим экстракции           | Взято U, мг | Найдено U в сборнике |      |
|--------|----------------------------|-------------|----------------------|------|
|        |                            |             | мг                   | %    |
| $UO_3$ | Динамический               | 31,9        | 29,3                 | 91,9 |
| $UO_2$ | Динамический               | 43,8        | 3,0                  | 6,9  |
|        | Динамический и статический | 32,8        | 4,8                  | 14,7 |

**Экстрагирование урана из его диоксида сверхкритическим  $CO_2$ , содержащим аддукт ТБФ- $HNO_3$  при различных значениях давления и температуры**

Экспериментально определены оптимальные условия экстрагирования урана из  $UO_2$  в зависимости от температуры и давления СК- $CO_2$ . Давление и температура подбирались таким образом, чтобы при переходе от одной пары параметров  $(P_i; T_i)$  к другой паре  $(P_{i+1}; T_{i+1})$  получались бы постепенно возрастающие значения плотности СК- $CO_2$ , табл. 12. Эксперименты проводили в динамическом режиме.

Зависимость плотности СК-СО<sub>2</sub> от температуры и давления

|                            |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T, °C                      | 90    | 60    | 60    | 65    | 30    | 40    |
| P, атм                     | 150   | 150   | 200   | 250   | 100   | 150   |
| $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | 0,372 | 0,605 | 0,724 | 0,762 | 0,772 | 0,781 |

По зависимости скорости экстрагирования урана из его диоксида от времени для различных величин плотности диоксида углерода, определяемых температурой и давлением СК-СО<sub>2</sub> (рис. 3) видно, что для одного и того же времени процесса максимальная скорость экстрагирования урана достигается при T=65°С и P=250 атм (плотность СК-СО<sub>2</sub>=0,762 г/см<sup>3</sup>). Растворимость аддукта ТБФ-НЖЗ в СК-СО<sub>2</sub> растет с увеличением плотности его от 0,372 г/см<sup>3</sup> до 0,762 г/см<sup>3</sup>, что приводит к увеличению растворимости органического реагента в системе и способствует эффективному экстрагированию урана. Однако выше  $\rho=0,762$  г/см<sup>3</sup> наблюдается обратный эффект. При дальнейшем повышении плотности СК-СО<sub>2</sub> до 0,781 г/см<sup>3</sup> (T=40°С и P=150 атм) эффективность извлечения урана резко снижается, что объясняется особенностями сверхкритического СО<sub>2</sub>.

Плотность СК-СО<sub>2</sub>, равную 0,762 г/см<sup>3</sup>, можно получить и при других значениях температуры и давления, например, при 45°С и 159 атм, 55°С и 204 атм, 75°С и 295 атм и т.д. Параметры 45°С и 159 атм предпочтительнее с точки зрения техники проведения эксперимента. В то же время следует отметить, что вязкость СК-СО<sub>2</sub> при T=45°С и P=150 атм будет возрастать, что может отрицательно повлиять на растворимость комплекса металла с ТБФ-ННО<sub>3</sub> в СК-СО<sub>2</sub>. Поэтому в дальнейшем мы проводили процесс СКЭ при 65°С и 250 атм, понимая, что при необходимости возможно перейти к более технологичным условиям осуществления СКЭ.

*Исследование экстрагирования урана и других актинидов из их оксидов сверхкритическим СО<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТЕО-ННО<sub>3</sub>*

В разделе описаны образцы специально синтезированных оксидов актинидов и твердых растворов оксидов Np, Pu, Am и Ей в UO<sub>2</sub>, которые были получены прокаливанием в атмосфере аргона, содержащего 10-20% Н<sub>2</sub>, их гидроксидов (в случае получения индивидуальных диоксидов) и смешанных оксалатов (в случае получения твердых растворов оксидов актинидов и европия в диоксиде урана). Рефлексы на рентгенограммах полученных образцов UO<sub>2</sub>, NpO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub> полностью идентичны соответствующим рефлексам UO<sub>2</sub>, NpO<sub>2</sub> и PuO<sub>2</sub>, приведенным в литературе. Данные рентгенофазового анализа образцов твердых растворов оксидов Np, Pu, Am и Eu в UO<sub>2</sub> однозначно показали, что во всех случаях матрицей смешанных оксидов являлся диоксид урана, в кристаллических решётках которого распределены соответствующие актиниды. Анализ полученных рентгенограмм показал, что увеличение содержания РиО<sub>2</sub> в образцах от 5 до 25% приводит к некоторому уменьшению параметра элементарной ячейки UO<sub>2</sub>. В то же время дополнительное прокаливание образца с 25% содержанием РиО<sub>2</sub> при температуре 1200°С приводит к

увеличению этого параметра за счёт частичного удаления кислорода из решётки. Потенциально эти изменения в величине параметра элементарной ячейки могут влиять на процессы растворения диоксидов актинидов при СКЭ.

*Экстрагирование актинидов из их оксидов и смесей этих оксидов сверхкритическим CO<sub>2</sub> содержащим аддукт ТБФ-ННО<sub>3</sub>*

Эксперименты проводили при T=65°C и P=250 атм в режиме чередования статической и динамической СКЭ. Из полученных данных по экстракции урана и других актинидов из их оксидов (табл. 13) видно, что уран количественно экстрагируется сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТВО-ННО<sub>3</sub>, независимо от структуры его оксида, и полнота извлечения возрастает с увеличением соотношения лиганд : металл. При этом экстрагирования Pu, Np и Th из их диоксидов не происходит, и увеличение соотношения лиганд : металл на это не влияет.

Таблица 13

*Экстрагирование актинидов из их оксидов сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ-ННО<sub>3</sub>*

| Оксид                         | Взято Ме, мг | Отношение [Me]:[ТБФ-ННО <sub>3</sub> ] | Найдено Ме в сборнике, % |
|-------------------------------|--------------|----------------------------------------|--------------------------|
| UO <sub>2</sub>               | 334,4        | 1 : 10                                 | 94,2                     |
|                               | 61,5         | 1 : 50                                 | 99,6                     |
| UO <sub>3</sub>               | 175,1        | 1 : 20                                 | 96,5                     |
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | 177,3        | 1 : 20                                 | 87,2                     |
| PuO <sub>2</sub>              | 50,1         | 1 : 50                                 | <0,1                     |
|                               | 8,1          | 1 : 250                                | <0,1                     |
| NpO <sub>2</sub>              | 55,0         | 1 : 50                                 | <0,1                     |
|                               | 5,6          | 1 : 250                                | <0,1                     |
| ThO <sub>2</sub>              | 52,9         | 1 : 50                                 | <0,1                     |

При экстрагировании актинидов из тщательно перемешанных навесок их оксидов сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ-ННО<sub>3</sub>, показано, что уран почти количественно экстрагируется сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ-ННО<sub>3</sub>, и может быть эффективно отделен от диоксидов тория, нептуния и плутония (табл. 14).

Таблица 14

*Экстрагирование актинидов из смесей их оксидов сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ-ННО<sub>3</sub>*

*(T=65°C, P=250атм., молярное соотношение [Ц]:[ТБФ-ННО<sub>3</sub>]=1:20)*

| Смесь оксидов    | Взято Ме, мг | Найдено Ме в сборнике, % |
|------------------|--------------|--------------------------|
| UO <sub>2</sub>  | 150,5        | 89,1                     |
| PuO <sub>2</sub> | 37,4         | <0,1                     |
| UO <sub>2</sub>  | 120,6        | 93,3                     |
| NpO <sub>2</sub> | 11,5         | <0,1                     |
| UO <sub>2</sub>  | 133,5        | 91,0                     |
| NpO <sub>2</sub> | 15,4         | <0,1                     |
| PuO <sub>2</sub> | 13,0         | <0,1                     |
| ThO <sub>2</sub> | 58,5         | <0,1                     |

**Экстрагирование Np, Pu, Am и Eu из твёрдых растворов их оксидов в диоксиде урана, сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ-ННО<sub>3</sub>**

В противоположность смесям оксидов актинидов U, Np, Pu, Am и Eu быстро и количественно экстрагируются из их твёрдых растворов в диоксиде урана сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ с HNO<sub>3</sub>. При этом температура прокаливания образцов, а также весовое содержание в них РнСб не оказывают ВЛИЯНИЯ на эффективность экстрагирования исследуемых элементов (табл. 15).

Таблица 15

**Экстрагирование актинидов и европия из твердых растворов их оксидов в диоксиде урана сверхкритическим CO<sub>2</sub> содержащим аддукт TE<P-HNO<sub>3</sub> (T=65°C, P=250 атм, молярное соотношение [U]:[TEO-HNO<sub>3</sub>] -1:20)**

| T <sub>прок</sub> , °C | Состав твердого раствора       | Весовое содержание оксида, % | Взято Me, мг | Найдено Me в сборнике, % |
|------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------|--------------------------|
| 850                    | UO <sub>2</sub>                | 89,3                         | 4,6          | 98,2                     |
|                        | Am <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10,7                         | 0,6          | 92,0                     |
| 850                    | UO <sub>2</sub>                | 95,0                         | 4,7          | 93,6                     |
|                        | NpO <sub>2</sub>               | 5,0                          | 0,3          | 84,0                     |
| 850                    | UO <sub>2</sub>                | 95,0                         | 14,6         | 93,3                     |
|                        | PuO <sub>2</sub>               | 5,0                          | 0,7          | 89,0                     |
| 850                    | UO <sub>2</sub>                | 69,9                         | 6,1          | 94,4                     |
|                        | PuO <sub>2</sub>               | 25,0                         | 2,2          | 86,1                     |
|                        | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,0                          | 0,4          | 93,6                     |
|                        | Am <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1                          | <0,1         | 86,0                     |
| 1200                   | UO <sub>2</sub>                | 69,9                         | 11,2         | 93,1                     |
|                        | PuO <sub>2</sub>               | 25,0                         | 3,9          | 89,6                     |
|                        | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,0                          | 0,8          | 91,0                     |
|                        | Am <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1                          | <0,1         | 88,0                     |

Было установлено, что экстрагирование урана из его диоксида происходит в результате окисления U(IV) до U(VI), в то время как извлечение Np(IV) и Pu(IV) из твердых растворов их диоксидов в UO<sub>2</sub> сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ с HNO<sub>3</sub>, происходит без изменения их валентного состояния (рис. 4).

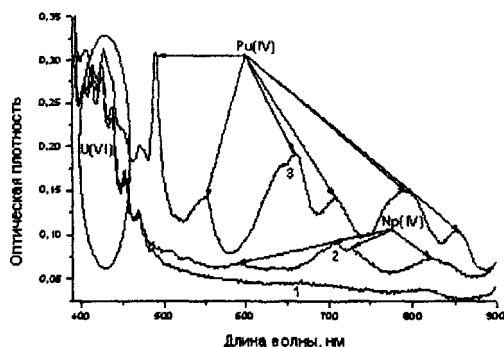


Рис. 4. Спектры комплексов U(VI) (1), Np(IV) (2) и Pu(IV) (3) с аддуктом ТБФ-ННО<sub>3</sub> растворенные в хлороформе улавливающего сосуда-сборника

### **Экстрагирование U и Pu из смешанного оксидного топлива сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФсHNO<sub>3</sub>**

Для моделирования процесса СКЭ облученного ядерного топлива была исследована таблетка реального необлученного оксидного смешанного уран-плутониевого топлива (МОКС-топлива), полученная из ФГУП ВНИИНМ, которая представляла собой спечённый брикет из механической смеси диоксидов U(95,4%) и <sup>239</sup>Pu (4,6%). В эксперимент брали размолотую навеску МОКС-топлива. При растворении образца МОКС-топлива в СК-CO<sub>2</sub>, содержащем аддукт ТБФ-HNO<sub>3</sub>, так же, как и в случае растворения твердого раствора диоксида плутония в диоксиде урана (с содержанием PuO<sub>2</sub> ~25%), наблюдалось практически количественное экстрагирование и транспорт урана и плутония в сосуд-сборник с улавливающим раствором в виде комплексов с аддуктом ТБФ с HNO<sub>3</sub> (табл. 16).

Таблица 16

**Экстрагирование UиPuиt МОКС-топлива и твердого раствора UO<sub>2</sub>(~25% PuO<sub>2</sub>) сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ-HNO<sub>3</sub> (T=65°C, P=250атм, молярное соотношение [Ц]:[ТБФ-ЖО<sub>2</sub>]-1:20)**

| Образец                                  | Взято |        | Найдено Me в сборнике |      |        |       |
|------------------------------------------|-------|--------|-----------------------|------|--------|-------|
|                                          | U, мг | Pu, мг | U, мг                 | U, % | Pu, мг | Pu, % |
| МОКС-топливо                             | 8,0   | 0,37   | 7,5                   | 93,9 | 0,34   | 91,9  |
|                                          | 6,7   | 0,31   | 6,4                   | 95,5 | 0,29   | 93,5  |
|                                          | 7,0   | 0,32   | 6,9                   | 97,9 | 0,31   | 96,9  |
| UO <sub>2</sub> (~25% PuO <sub>2</sub> ) | 3,8   | 0,95   | 3,8                   | 99,0 | 0,94   | 98,9  |

Идентичность поведения в процессе СКЭ образцов МОКС-топлива и синтезированного нами твердого раствора 1Юг(~25% PuO<sub>2</sub>) позволяет сделать вывод, что образец МОКС-топлива также представляет собой твёрдый раствор PuO<sub>2</sub> в UO<sub>2</sub>, который был получен в результате высокотемпературного спекания в брикет исходной смеси оксидов урана и плутония.

### **Влияние изменения кристаллической структуры твердых растворов МОКС-топлива и UO<sub>2</sub>(~25%PuO<sub>2</sub>) на эффективность экстрагирования урана и плутония сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ-HNO<sub>3</sub>**

Показано, что при СКЭ механической смеси UO<sub>2</sub> и PuO<sub>2</sub> уран количественно извлекается и отделяется от плутония, который остается в фазе оксида, в отличие от СКЭ твердых растворов, когда уран и плутоний экстрагируются количественно совместно. Поэтому были предприняты попытки перевода кристаллической структуры твердых растворов диоксидов урана и плутония в механическую смесь их оксидов с целью возможного разделения урана и плутония уже на стадии растворения ОЯТ. На практике для перевода структуры UO<sub>2</sub> в МОКС-топливе в более реакционно-способную смесь его прокалывают на воздухе при 500°C в течение более 10 часов, получая структуру U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (процесс «волоксидации»). В нашем случае, несмотря на то, что по данным рентгенофазового анализа, диоксид урана в исследуемом образце МОКС-топлива перешел в практически чистый U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (рис. 5),

значительного снижения экстрагирования плутония сверхкритическим ССБ, содержащим аддукт ТБФ- $\text{HNO}_3$ , не произошло (табл. 17). В случае же твердого раствора  $\text{UO}_2(\sim 25\% \text{PuO}_2)$  изменений в рентгенограммах, несмотря на дополнительное прокаливании в течение 30 часов при той же температуре и непрерывной подаче в печь воздуха, не наблюдалось, и кристаллическая структура этого образца по-прежнему представляла собой диоксид урана. Высокое содержание  $\text{PuO}_2$  в кристаллической решётке  $\text{UO}_2$  повышает его устойчивость и препятствует окислению  $\text{U(IV)}$  до  $\text{U(VI)}$  на воздухе при высокой температуре.

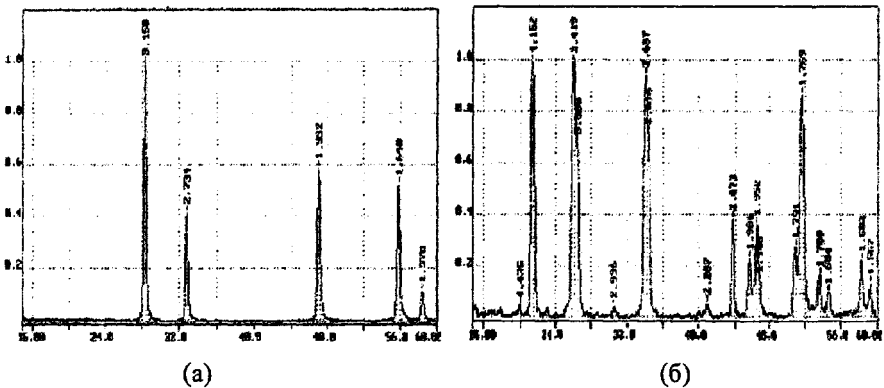


Рис. 5. Рентгенограммы МОКС-топлива перед прокаливанием на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  (а) и после (б)

Кроме того, образцы МОКС-топлива подвергались термической обработке при  $T=370^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{NO}_2$  в течении 10-15 часов. Несмотря на то, что, по данным рентгенофазового анализа, в этих условиях кристаллическая структура образцов диоксида урана трансформируется в структуру  $\alpha\text{-PuO}_2$ , экстрагирование плутония остается в пределах  $\sim 80\%$ .

Таблица 17

**Экстрагирование  $\text{Pu}$  из волокисдированных образцов МОКС-топлива и твёрдого раствора  $\text{UO}_2(\sim 25\% \text{PuO}_2)$  сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , содержащим аддукт  $\text{TEO-HNO}_3$**

( $T=65^\circ\text{C}$ ,  $P=250 \text{ атм}$ , молярное соотношение  $[\text{TEO}]:[\text{HNO}_3] = 1:20$ )

| Образец                               | Взято $\text{Pu}$ , мг | Найдено $\text{Pu}$ в сборнике |      |
|---------------------------------------|------------------------|--------------------------------|------|
|                                       |                        | мг                             | %    |
| МОКС-топливо                          | 0,22                   | 0,19                           | 86,4 |
|                                       | 0,10                   | 0,08                           | 80,0 |
| $\text{UO}_2(\sim 25\% \text{PuO}_2)$ | 1,10                   | 1,00                           | 91,0 |

Таким образом, разрушение структуры твердого раствора образцов МОКС-топлива и твердого раствора  $\text{UO}_2(\sim 25\% \text{PuO}_2)$  за счёт окисления  $\text{UO}_2$  до  $\text{U}_3\text{O}_8$  на воздухе при  $T=500^\circ\text{C}$ , а также при термической обработке этих образцов при  $T=370^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{NO}_2$  с переводом структуры  $\text{UO}_2$  в

структуру а-иОз, не приводит к полному переходу твердых растворов оксидов актинидов в механическую смесь оксидов актинидов и не позволяет разделить уран и плутоний на стадии их экстрагирования сверхкритическим CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ-НЖз).

### ***Влияние окислителя на эффективность растворения PuO<sub>2</sub> в аддукте TE0-HNO<sub>3</sub> в отсутствие СК-CO<sub>2</sub>***

Для извлечения плутония из его диоксида аддуктом ТБФ-HNO<sub>3</sub> были проведены эксперименты в присутствии окислителя в гетерогенной системе РиОг-ТБФ-HNO<sub>3</sub>. Для этого использовали смесь Ag(NO<sub>3</sub>) и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Известно, что ионы S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> окисляют Ag(I) до Ag(II) или Ag(III), которые, в свою очередь, окисляют как Pu(IV), так и Pu(III), до Pu(VI). Окисление в 1М HNO<sub>3</sub> происходит даже при комнатной температуре за короткий промежуток времени. Эксперименты проводились тремя различными способами. В первом случае использовали аддукт ТБФ-ЮТОз, приготовленный насыщением ТБФ 12М азотной кислотой, которая содержала 0,01М Ag(NC>3) и 0,1М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, в расчёте на то, что некоторое количество окислителя перейдёт в фазу аддукта (опыт №1). Во втором случае окислительная смесь в необходимом количестве была добавлена к навеске РиО<sub>2</sub> в виде солей, после чего систему РиО<sub>2</sub>-Ag(NO<sub>3</sub>)-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> обрабатывали 1 мл аддукта ТБФ-НШ<sub>3</sub> (опыт №2). В третьем варианте к навеске РиО<sub>2</sub> добавляли 0,1 мл 1М азотной кислоты, содержащей 0,06М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и 0,03М Ag(NO<sub>3</sub>), после чего в систему вносили аддукт ТБФ-HNO<sub>3</sub> (опыт №3). Исследуемые гетерогенные системы выдерживали 1,5-2 часа при 65°С в ультразвуковой бане с последующим радиометрическим и спектрофотометрическим анализом полученных растворов. Результаты по растворению диоксида плутония в гетерогенной системе PuO<sub>2</sub>-Ag(NO<sub>3</sub>)-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-аддукт ТБФ-HNO<sub>3</sub> приведены в табл. 18. Видно, что извлечения плутония из РиО<sub>2</sub> в фазу ТБФ, насыщенного 12М HNO<sub>3</sub>, содержащей 0,01М Ag(NC>3) и ОДМ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, не происходит. Если окислительная смесь добавлена к РиО<sub>2</sub> в виде солей, то наблюдается медленное окисление Pu(IV) до Pu(VI) (спектр 1, рис. 6) и извлечение до 4% плутония в аддукт ТБФ-НЮз (табл. 18).

Таблица 18

### ***Растворение диоксида плутония в аддукте ТВ0-HNO<sub>3</sub> в присутствии AgCNOj) и (NHJЕjOb при нормальных условиях***

| № опыта | Взято Pu, мг | Найдено Pu в фазе аддукта ТБФ-HNO <sub>3</sub> |      |
|---------|--------------|------------------------------------------------|------|
|         |              | мг                                             | %    |
| 1       | 1,9          | 6×10 <sup>-4</sup>                             | <0,1 |
| 2       | 4,9          | 0,2                                            | 4,1  |
| 3       | 1,9          | 1,7                                            | 89,5 |

Добавление окислителя к диоксиду плутония в виде кислого раствора Ag(NC>3) и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в азотной кислоте приводит за то же время к почти количественному переводу Pu(IV) в Pu(VI) и экстрагированию до 90%

последнего аддуктом ТБФ- $\text{HNO}_3$  (спектр 2, рис. 6), при этом образуется  $\sim 0,1$  мл водной фазы в которой найдено 0,05 мг Ри. При этом  $\text{Pu(VI)}$  образует два типа комплексов, о чём свидетельствует расщепление обычной полосы поглощения  $\text{Pu(VI)}$  при 830 нм на две полосы.

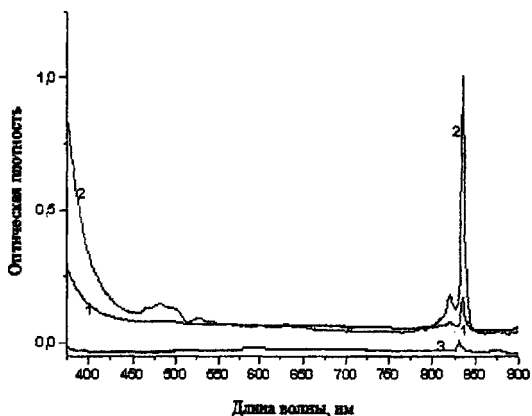


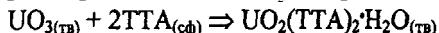
Рис. 6. Спектры комплекса Ри с аддуктом ТБФ- $\text{HNO}_3$  (табл. 19: спектр 1 - опыт №2; спектр 2 - опыт №3; спектр 3 - водная фаза из опыта №3)

Таким образом, показано, что введение более сильного, чем  $\text{HNO}_3$ , окислителя в систему  $\text{PuO}_2$ -ТБФ- $\text{HNO}_3$  приводит к окислению  $\text{Pu(IV)}$  до  $\text{Pu(VI)}$  в поверхностных слоях  $\text{PuO}_2$  с разрушением решётки диоксида и экстрагированием  $\text{Pu(VI)}$  аддуктом ТБФ- $\text{HNO}_3$ . В ближайшее время планируются эксперименты по растворению комплекса  $\text{Pu(VI)}$  с ТБФ- $\text{HNO}_3$  в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ .

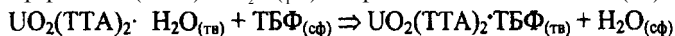
### **Механизм экстрагирования актинидов из их оксидов в системах СК- $\text{CO}_2$ -ТТЛ-ТБФ и СК- $\text{CO}_2$ -ТЕО- $\text{HNO}_3$**

Реакция взаимодействия органических реагентов, растворенных в СК- $\text{CO}_2$ , с твердыми соединениями, такими как оксиды, протекает на границе раздела фаз «сверхкритический флюид-твердое вещество». После этого образовавшийся комплекс урана с органическими реагентами растворяется в СК- $\text{CO}_2$  и выносится из экстракционной ячейки. Таким образом, в случае растворения триоксида урана процесс проходит в несколько стадий:

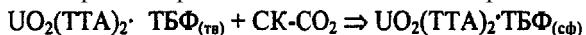
1. Массоперенос ТТА и ТБФ, растворенных в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , в приповерхностную реакцию зону  $\text{UO}_3$ ;
2. Взаимодействие  $\text{U(VI)}$  в кристаллической решетке  $\text{UO}_3$  с ТТА, растворенным в СК- $\text{CO}_2$ , с образованием комплекса  $\text{U(VI)}$  с ТТА:



3. Вытеснение воды трибутилфосфатом из внутренней координационной сферы  $\text{UO}_2(\text{ТТА})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$  с образованием комплекса  $\text{U(VI)}$  с ТТА и ТБФ:



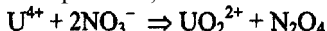
4. Растворение образовавшегося комплекса в фазе СК-СОг:



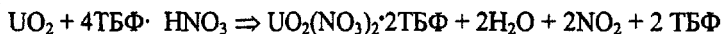
5. Массоперенос  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{ТБФ}_{(\text{сф})}$ , растворенного в СК-СОг, из экстракционной ячейки в сосуд-сборник с улавливающим раствором.

В образовавшемся комплексе  $\text{иОг}(\text{TTA})_2 \cdot \text{ТБФ}$  на моль  $\text{UO}_2$  приходится два моля ТТА и один моль ТБФ. Растворимость комплекса  $\text{иO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{ТБФ}$  в СК-СО<sub>2</sub> составляет  $7,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л при 40°С и 200 атм.

При взаимодействии диоксида урана с аддуктом ТБФ с  $\text{HNO}_3$  происходит окисление U(IV) до U(VI) азотной кислотой, содержащейся в аддукте, как было нами определено спектрофотометрически, в соответствии с реакцией

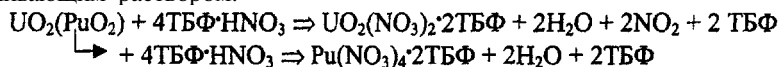


с последующим образованием комплекса  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ , хорошо растворимым в СК-СОг



(окислительно-восстановительный потенциал пары  $2\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$  равен 0,80 V и 0,62 V относительно НВЭ, соответственно). Окисление Np(IV) и Pu(IV) в данных условиях из-за высокого окислительно-восстановительного потенциала пары  $\text{NpO}_2^{2+}/\text{Np}^{4+}$  и  $\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}$  (0,94 V и 1,04V, соответственно) термодинамически невозможно, и перехода Pu, Np из их оксидов в фазу СК-СОг, содержащего аддукт ТБФ с  $\text{HNO}_3$ , не происходит. Поэтому использование системы СК-СОг-ТБФ- $\text{HNO}_3$  позволяет эффективно выделять уран из механической смеси его диоксида с диоксидами других актинидов.

В случае твердых растворов оксидов актинидов в диоксиде урана при окислении U(IV) до U(VI) происходит разрушение структуры твердого раствора, что приводит к разрыву связей U, Pu, Np и Am с кислородом. При этом становится возможным образование комплексов этих актинидов с аддуктом ТБФ с  $\text{HNO}_3$  и, как следствие, совместное растворение этих комплексов в СК-СОг и перенос образующихся продуктов в сосуд-сборник с улавливающим раствором:



При использовании более сильного окислителя по сравнению с  $\text{HNO}_3$ , например, смеси  $\text{AgNO}_3$  с  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , происходит окисление Pu(IV) до Pu(VI) с разрушением структуры  $\text{PuO}_2$  и образование комплекса Pu(VI) с аддуктом ТБФ- $\text{HNO}_3$  в отсутствие СК-СОг. По всей видимости, полученный таким образом комплекс будет также хорошо растворим в СК-СО<sub>2</sub>.

*Экстрагирование технеция из его диоксида ( $^{99}\text{TcO}_2$ ) сверхкритическим СК-СО<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ-ШО<sub>3</sub>*

Диоксид технеция был приготовлен прокаливанием  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  (х.ч.) в течение 8 часов при 325°С в атмосфере аргона. Определение кристаллических фаз исходного  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  и полученного  $\text{TcO}_2$  было выполнено методом рентгено-фазового анализа, и полученные данные надежно указывают на то, что в процессе синтеза был получен чистый  $\text{TcO}_2$ .

Навеску диоксида технеция помещали в центрифужную пробирку, заливали 1 мл аддукта ТБФ- $\text{HNO}_3$ , полученного насыщением ТБФ 12М азотной кислотой. Затем пробирку помещали в экстракционную ячейку, гетерогенную систему выдерживали, как и в случае с  $\text{PuO}_2$ , примерно 2 часа при  $60^\circ\text{C}$ , после чего проводили СКЭ в обычном режиме с последующим анализом полученного раствора-сборника методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии. Увеличение времени стадии статической экстракции до одних суток с последующей динамической СКЭ не привело к увеличению содержания Тс в растворе-сборнике. Полученные данные приведены в табл. 19.

Таблица 19

*Экстрагирование диоксида технеция сверхкритическим  $\text{CO}_2$  содержащим аддукт ТБФ-ШО<sub>3</sub>*

*( $T=65^\circ\text{C}$ ,  $P=250$  атм, мольное соотношение  $[\text{Tc}]:[\text{ТБФ-}\text{HNO}_3] - 1:20$ )*

| Взято               |                   | Найдено Тс в сборнике, мг (%) |
|---------------------|-------------------|-------------------------------|
| $\text{TcO}_2$ , мг | Содержание Тс, мг |                               |
| 4,6                 | 3,5               | 0,13 (3,8%)                   |

Полученные данные показывают, что при экстрагировании технеция из его диоксида сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , содержащим аддукт ТБФ- $\text{HNO}_3$ , происходит лишь незначительное растворение диоксида технеция и, следовательно, он может быть отделен от смеси других актинидов.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что использование сверхкритического  $\text{CO}_2$ , содержащего смесь ТТА с ТБФ, при избытке лигандов, различных значениях давления и температуры, а также при ультразвуковом воздействии на систему позволяет достичь практически полного растворения весовых количеств оксидов U(VI) и лантанидов(III). При этом растворение оксидов U(IV) и Ce(IV) не происходит.
2. Установлено, что использование системы сверхкритического  $\text{CO}_2$ , содержащего аддукт ТБФ-НЖБ, позволяет достигать практически полного растворения весовых количеств диоксида урана, являющегося основой оксидного ядерного топлива.
3. Впервые показано, что при растворении диоксида урана в системе «сверхкритический  $\text{CO}_2$ -ТБФ-НМОз» происходит окисление U(IV) до U(VI) с образованием хорошо растворимого в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  комплекса  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ . Оксиды Np(IV), Pu(IV), Th(IV) и Tc(IV) в этой системе не растворяются, и уран может быть выделен из механической смеси их оксидов.
4. Показано, что при введении в систему  $\text{PuO}_2$ -ТБФ-НтЮз сильного окислителя можно добиться практически полного растворения весовых количеств диоксида плутония в аддукте ТБФ с  $\text{HNO}_3$  за счет окисления Pu(IV) до Pu(VI).
5. Найдено, что весовые количества твердых растворов оксидов актинидов (Pu, Np, Am) и Ей в диоксиде урана, образующих единую

кристаллическую решетку, практически полностью растворяются в системе СК- $\text{CO}_2$ -ТБФ- $\text{HNO}_3$ . При этом установлено, что, как и в случае индивидуальных оксидов, U(IV) окисляется до U(VI), а растворение Np(IV) и Pu(IV) происходит без изменения их валентного состояния. Увеличение температуры прокаливании исследованных твердых растворов от 850 до 1200 С, а также увеличение содержания  $\text{PuO}_2$  в матрице  $\text{UO}_2$  от 5 до 25% не оказывают влияния на степень растворения их оксидов.

6. Показано, что при волоксации МОКС-топлива (5%  $\text{PuO}_2$  в матрице  $1\text{U}_2$ ) как при 500°C на воздухе, так и при 370°C в атмосфере  $\text{NO}_2$  происходит изменение структуры матрицы твердого раствора с  $\text{UO}_2$  до  $\text{U}_3\text{C}>8$  в первом случае и до  $\text{UO}_3$  - во втором. Однако, несмотря на эти изменения, степень экстрагирования плутония в системе СК- $\text{CO}_2$ -ТБФ- $\text{HNO}_3$  остается высокой, что не позволяет разделить Pu и U на стадии растворения МОКС-топлива. В твердом растворе диоксида плутония в диоксиде урана с высоким содержанием  $\text{PuO}_2$  (~25%) увеличивается устойчивость кристаллической структуры матрицы твердого раствора к воздействию кислорода воздуха, и при волоксации не происходит заметного окисления U(IV) до U(VI).

#### Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Трофимов Т.И., Мясоедов Б.Ф., **Самсонов М.Д.**, Вай Ч.М., Ли С.Ч. Растворимость оксида урана в суперкритическом диоксиде углерода в присутствии ТТА и ТБФ // III Рос. конф. «Радиохимия», С.-Петербург, 2000, Тез. докл., С. 46.
2. Samsonov M.D., Wai C.M., Lee S.C., Kulyako Y.M., Smart N.G. Dissolution of uranium dioxide in supercritical fluid carbon dioxide // Chem. Comm. 2001. P. 1868.
3. Trofimov T.I., **Samsonov M.D.**, Lee S.C., Myasoedov B.F., Wai C.M. Dissolution of uranium oxides in supercritical carbon dioxide, containing tri-n-butyl phosphate and thenoyltrifluoroacetone // Mend. Comm. №4. 2001. P. 129-130.
4. **Samsonov M.D.**, Trofimov T.I., Vinokurov S.E., Lee S.C., Myasoedov B.F., Wai C.M. Dissolution of actinide oxides in supercritical fluid carbon dioxide, containing various organic ligands // Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY. Supplement 3. November 2002. P. 263-266.
5. **Самсонов М.Д.** Растворение оксидов актинидов и лантанидов в суперкритическом диоксиде углерода, насыщенном органическими лигандами // II Всеросс. молод. научн. конф. по фундамент. проблемам радиохимии и атом. энергетики. Н. Новгород. 2002. Тез. докл.. С. 80-81.
6. Trofimov T.I., **Samsonov M.D.**, Kulyako Y.M., Myasoedov B.F. Dissolution of actinide oxides in supercritical fluid carbon dioxide, containing a complex of tri-n-butyl phosphate with nitric acid // Доклад на Joint symposium French academy of sciences and Russian academy of sciences. May 21-23. 2003. at ENSCP. Paris. "Actinides and Fission Products in Nuclear Fuel Cycle" P. 44-47.

7. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., **Самсонов М.Д.**, Мясоедов Б.Ф. Растворение оксидов U, Np, Pu и Am и их смесей трибутилфосфатом, насыщенным азотной кислотой // Радиохимия. 2003. т. 45. № 5. с. 453-455.
8. Kulyako Y.M., Trofimov T.I., **Samsonov M.D.**, Myasoedov B.F. Dissolution of U, Np, Pu, and Am oxides in tri-n-butyl phosphate saturated with nitric acid. // Mend. Comm. №6. 2003. P. 15-16.
9. **Samsonov M.D.**, Trofimov T.I., Kulyako Y.M., Myasoedov B.F. Dissolution of actinide and lanthanide oxides in supercritical fluid carbon dioxide, containing various organic ligands // VI Int. Symp. and Exhib. on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States. 1-4 September 2003. Prague. 2003. Abstracts 301. P.169.
10. Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Исследование влияния температуры прокаливания смешанного диоксида урана и плутония и относительного весового содержания U и Pu в матрице твёрдого раствора на их разделение методом СФЭ с использованием комплекса ТБФ- $\text{HNO}_3$  // IV Росс. конф. по радиохимии «Радиохимия-2003». 20-24 окт. 2003. Озерск. 2003. Тез. докл. С. **141**.
11. **Samsonov M.D.**, Trofimov T.I., Kulyako Y.M., Myasoedov B.F. Dissolution of actinide oxides in supercritical fluid carbon dioxide, containing a complex of tri-n-butyl phosphate with nitric acid // II Int. Symp. on Supercritical fluid technology for energy and environment applications. «Super Green-2003». Nagoya. Japan. 7-17 November. 2003. Proc. P. 339.
12. Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Исследование влияния температуры прокаливания смешанного диоксида урана и плутония, и относительного весового содержания U и Pu в матрице твердого раствора, на их разделение методом СФЭ с использованием комплекса ТБФ- $\text{HNO}_3$  // III Всеросс. молод. научн. конф. по фундамент. проблемам радиохимии и атом. энергетики, Н. Новгород. 2004. Тез. докл. С. 52.
13. **Самсонов М.Д.**, Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Растворение оксидов актинидов в сверхкритическом диоксиде углерода, содержащем различные комплексообразующие реагенты // I Межд. научно-практическая конф. «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России». Ростов-на-Дону. 2004. Тез. докл. С. 89-92.
14. Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Растворение оксидов актиноидов в сверхкритическом диоксиде углерода, содержащем различные органическими лигандами // I Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям. Озерск. 2004. Тез. докл. С. 51-53
15. Trofimov T.I., **Samsonov M.D.**, Kulyako Y.M., Myasoedov B.F. Dissolution and extraction of actinide oxides in supercritical carbon dioxide containing the complex of tri-n-butylphosphate with nitric acid // C.R.Chimie 7. 2004. P. 1209-1213.



**Заказ № 341. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.**  
**Отпечатано в ООО «Пегроруп».**  
**г. Москва, ул. Палиха-2а, тел. 250-92-06**  
**[www.postator.ru](http://www.postator.ru)**

02.00