

На правах рукописи

**Сан Тун**

**ЭКСТРАКЦИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ  
( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ) КОМПЛЕКСОВ U(VI)  
СОЛЯМИ ЧАО ИЗ КАРБОНАТНЫХ  
РАСТВОРОВ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2013**

Работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Степанов Сергей Илларионович**  
заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Очкин Александр Васильевич**  
профессор кафедры химии высоких энергии и радиоэкологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

кандидат химических наук  
**Семенов Александр Александрович**  
директор отделения разработки технологии и оборудования специальных неядерных материалов и изотопной продукции Открытого акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

Ведущая организация: Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

Защита состоится «19» декабря 2013 г. в 14.00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125480, г.Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, корп.1) в конференц-зале ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.09

Растунова И.Л.

## **Актуальность работы.**

Уран(VI) в водных карбонатных растворах образует анионные комплексы, среди которых наиболее известен  $M_4[UO_2(CO_3)_3]$ , где М – одновалентный металл. При введении в карбонатные растворы  $F^-$ ,  $O_2^{2-}$  или  $OH^-$  лигандов уран(VI) способен образовывать смешанные разнолигандные комплексы за счет обмена с  $CO_3^{2-}$  группами. Аналогичная ситуация наблюдается при введении  $CO_3^{2-}$  лиганда во фторидные растворы урана(VI) или при растворении  $UO_2O_2$  в карбонатных растворах. Лигандный обмен с карбонатными группами используют в технологии урана при переработке минерального или техногенного сырья, в том числе отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

В настоящее время в РХТУ им. Д.И. Менделеева проводится разработка нового водно-химического метода переработки ОЯТ в карбонатных средах – КАРБЭКС-процесса. Его основной стадией является экстракционный карбонатный аффинаж урана(VI) с участием пероксидно-карбонатных комплексов уранила. Актуальность и практическая важность проводимых исследований в области карбонатной переработки ОЯТ обусловлена, прежде всего, необходимостью разработки технологии нового поколения, с высоким уровнем пожаро-, взрывобезопасности экстракционного передела, комплексностью переработки ОЯТ и другими преимуществами по сравнению с известным методом – ПУРЭКС-процессом. В этой связи начата разработка варианта КАРБЭКС-процесса, КАРБОФТОРЭКС-процесса, пригодного для переработки так называемого фторидного огарка – отхода газифторидной технологии (ГФТ) переработки ОЯТ, содержащего недоизвлеченные уран и плутоний в форме нелетучих фторидов, а также фториды продуктов деления (ПД). Это потребовало разработки химии экстракции фторидно-карбонатных соединений урана(VI) из карбонатных растворов, так как в литературе практически отсутствуют сведения об экстракции в этих системах. При переводе фторидного огарка в карбонатный раствор растворимые фториды металлов не проявляют коррозионных свойств по отношению к материалам аппаратуры и экстрагенту, а также не оказывают агрессивного биологического воздействия на человека. Переработка фторидного огарка в карбонатных средах позволяет уже на стадии перевода урана(VI) в раствор проводить отделение от ПД, не растворимых в карбонатно-фторидных растворах.

**Целью работы** явилось изучение химии экстракции урана(VI) из карбонатно-фторидных растворов карбонатом метилтриоктиламмония (МТОА) и разработка экстракционной очистки урана(VI) от ПД при переработке имитаторов фторидных отходов ОЯТ.

### Научная новизна работы.

Методами производной электронной (ПЭС) и ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$ , подтверждено образование в водных карбонатных и карбонатно-фторидных растворах комплексов состава  $\text{M}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ ,  $\text{M}_3[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$  и  $\text{M}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_4]$ .

Методами ПЭС, ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$ , физико-химического анализа и математического моделирования изотерм экстракции урана(VI) из карбонатно-фторидных растворов карбонатом МТОА установлены следующие составы экстрагируемых соединений:  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}_2] \cdot n(\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_2]$ , где  $\text{R}_4\text{N}^+$  – четвертичный аммониевый катион,  $n=1-2$ ,  $(\text{R}_4\text{N})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)\text{F}_4]$ ,  $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_4] \cdot n\text{R}_4\text{NF}$  и  $(\text{R}_4\text{N})_4[(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot n\text{R}_4\text{NF}$ , где  $n = 1-2$  при экстракции фторидом МТОА.

С использованием программного комплекса EXTREQ-2 вычислены и табулированы термодинамические константы экстракции экстрагируемых соединений, а также гидратные параметры, описывающие неидеальность органической фазы, обусловленную взаимодействиями, не учитываемыми основной химической реакцией. Математические модели описывают экспериментальные данные с относительной ошибкой, не превышающей 7%.

Разработаны физико-химические основы экстракционного карбонатного аффинажа урана(VI) из карбонатно-фторидных растворов карбонатом МТОА при переработке фторидного огарка ГФТ.

**Практическая значимость работы.** Разработан вариант КАРБЭКС-процесса, КАРБОФТОРЭКС-процесс, позволяющий проводить переработку фторидного огарка ГФТ с извлечением урана(VI) и его экстракционной очисткой от Cs, Sr, Ce, Pr и некоторых других ПД из карбонатно-фторидных растворов с применением в качестве экстрагента карбоната МТОА. Проведена лабораторная апробация КАРБОФТОРЭКС-процесса с использованием имитатора фторидного огарка.

Получены новые данные по химии экстракции фторидно-карбонатных комплексов урана(VI) из карбонатных растворов солями четвертичных аммониевых оснований.

### На защиту выносятся:

1. Химия экстракции фторидно-карбонатных комплексов урана(VI) из карбонатно-фторидных растворов карбонатом и фторидом МТОА.
2. Математическое моделирование экстракционных равновесий в системах:  $\text{U(VI)} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O} - \text{карбонат МТОА} - \text{толуол}$  и  $\text{U(VI)} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O} - \text{фторид МТОА} - \text{толуол}$ .
3. Результаты разработки карбонатного экстракционного метода переработки

фторидного огарка ГФТ – КАРБОФТОРЭКС-процесса.

4. Экспериментальное обоснование КАРБОФТОРЭКС-процесса на примере извлечения урана(VI) из имитатора фторидного огарка и его очистки от некоторых ПД.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены на: III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции и школе молодых ученых «Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы» (г. Владивосток, 2010), XXVI и XXVII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2012», «МКХТ-2013» (г. Москва, 2012 г., 2013 г.), V Российской школе – конференции по радиохимии и ядерным технологиям 2012 (г. Озерск, 2012 г.), VII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия - 2012» (г. Димитровград, 2012 г.), IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием ХТ'12 (г. Москва, 2012 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ: 1 статья в журнале, рекомендованном ВАК, 3 статьи в сборнике научных трудов РХТУ им. Д.И. Менделеева и 7 тезисов докладов на Международных и Российских конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, пять глав, в которых представлены основные результаты работы и их обсуждение, выводы, список литературы. Работа содержит 56 рисунка и 54 таблицы. Список литературы включает 85 наименований.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

**В литературном обзоре** рассмотрена химия карбонатных, фторидных, пероксидных, смешанных пероксидно-карбонатных и фторидно-карбонатных соединений урана(VI), а также химия экстракции урана(VI) из карбонатных растворов солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО).

**В методической части (глава 2)** описаны методики проведения эксперимента и анализа работы. Содержание урана(VI) в карбонатных и фторидно-карбонатных растворах определяли титриметрическим методом с ванадатом аммония. Определение концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  ионов в растворах проводили потенциометрическим титрованием 0,1 М HCl на рН-метре «Elit-3320»,  $\text{F}^-$  ионов – потенциометрическим титрованием 0,1 М  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  в присутствии фтор селективного электрода на иономере «Эконикс ЭКПЕРТ – 001». Экстракцию урана(VI) проводили в стеклянных термостатируемых при  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$  делительных воронках объемом 50 мл. Время контакта фаз составляло 15-30 минут, время расслаивания фаз – 30-60 минут.

В качестве экстрагентов использовали карбонат и фторид МТОА, которые готовили из метилсульфата по оригинальной методике. В качестве разбавителя использовали толуол квалификации «х.ч.». Карбонатные растворы пероксидно-карбонатных комплексов урана(VI) готовили растворением  $\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в водных растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Исходный  $\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  готовили из  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  осаждением  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Состав конечного продукта подтверждали методом РФА на анализаторе ДРОН-3М (соответствие карте № 08-0312 JCPDS). Фторидно-карбонатные растворы урана(VI) готовили растворением  $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в водных растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Электронные спектры области 200-800 нм регистрировали на спектрофотометре «Hewlett Packard 8452A» с использованием кварцевых кювет толщиной 10 мм. Запись ЯМР спектров на ядрах  $^{13}\text{C}$  проводили на спектрометре Bruker-600 на частоте 75,50 МГц (химические сдвиги измеряли относительно  $\text{SiMe}_4$ ), а ЯМР спектры на ядрах  $^{19}\text{F}$  на частоте 282,46 МГц (химические сдвиги измеряли относительно  $\text{CCl}_3\text{F}$ ).

**Третья глава** посвящена химии водных карбонатно-фторидных растворов урана(VI). Определение состава фторидно-карбонатных комплексов урана(VI) в водных и органических растворах проводили методом ПЭС. При титровании 0,1 М водного раствора  $\text{UO}_2\text{F}_2$  0,1 М раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в каждой точке записывали спектр поглощения и его вторую производную, рис. 1, и 2.

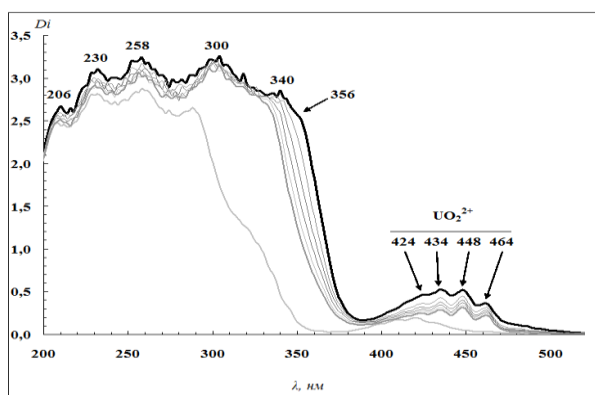


Рис. 1. Электронные спектры водных растворов при титровании 0,1 М раствора  $\text{UO}_2\text{F}_2$  0,1 М раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

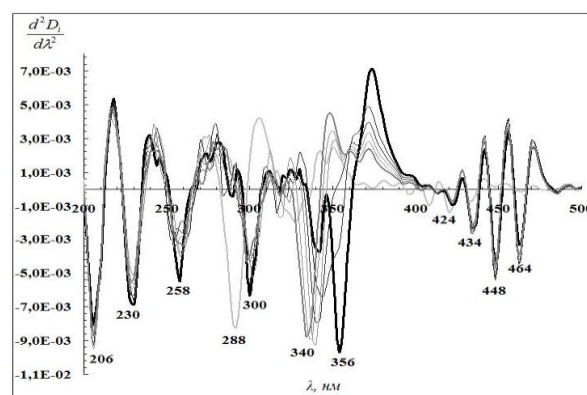


Рис. 2. Вторые производные спектров водных растворов при титровании 0,1 М раствора  $\text{UO}_2\text{F}_2$  0,1 М раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Спектр водного раствора  $\text{UO}_2\text{F}_2$ , характеризуется полосами при 206, 230, 288, 400, 410, 422 и 432 нм. На основании спектров водного раствора  $\text{NaF}$  полосы при 206 и 230 нм отнесены к свободному  $\text{F}^-$  - иону. Полосы при 400, 410, 422 и 432 нм отнесены к  $\text{UO}_2^{2+}$  иону. Полоса при 286 нм отнесена к  $\text{F}^-$  - иону в комплексе  $[\text{UO}_2(\text{F})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ .

При титровании раствора  $\text{UO}_2\text{F}_2$  водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в спектрах остаются неизменными полосы при 206 и 230 нм, появляются полосы при 258, 300,

344 и 356 нм. Полосы  $\text{UO}_2^{2+}$  иона смещаются до 424, 434, 448 и 464 нм. Эти изменения связаны с замещением  $\text{F}^-$  лиганда на  $\text{CO}_3^{2-}$  с образованием карбонатно-фторидных и карбонатных комплексов. В соответствии с опубликованными данными, полосы при 258 и 300 нм отнесены к  $\text{CO}_3^{2-}$  группам, а полосы при 344 и 356 нм – к  $\text{F}^-$  ионам во внутренней координационной сфере уранила, табл. 1. Такой набор полос соответствует образованию промежуточного комплекса состава  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}_2]$ .

Таблица 1

Отнесение полос в ЭС водных растворов фторидно-карбонатных комплексов U(VI).

$\lambda$ , нм	258	300	340	356	424	434	448	464
Отнесение	$\text{CO}_3^{2-}$ лиганд	$\text{CO}_3^{2-}$ лиганд	$\text{F}^-$ лиганд	$\text{F}^-$ лиганд	$\text{UO}_2^{2+}$	$\text{UO}_2^{2+}$	$\text{UO}_2^{2+}$	$\text{UO}_2^{2+}$

При добавлении избытка  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в спектре водного раствора проявляется полоса при 324 нм, свидетельствующая об образовании комплекса состава  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ .

Для определения состава фторидно-карбонатных комплексов уранила использовали метод ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$ . В спектрах ЯМР- $^{13}\text{C}$  водных растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ , рис. 3-4, свободному  $\text{CO}_3^{2-}$  - иону соответствует сигнал с химическим сдвигом (х.д.) при 159,76 м.д., а комплексному лиганду - сигнал при 166,95 м.д.

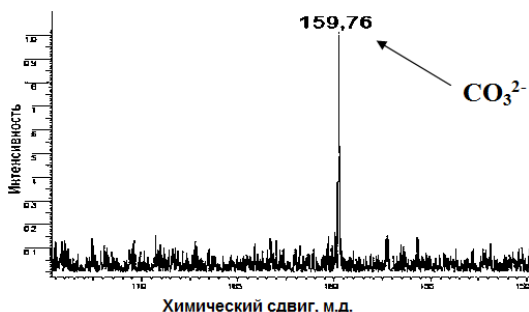


Рис. 3. Спектр ЯМР- $^{13}\text{C}$  0,05 М водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

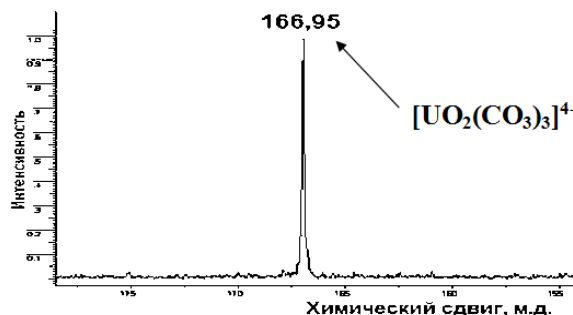


Рис. 4. Спектр ЯМР- $^{13}\text{C}$   $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  в 0,05 М растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $C_{\text{U(VI)}} = 0,063$  М.

В спектре ЯМР- $^{13}\text{C}$  водного раствора урана(VI) с мольным отношением  $\text{UO}_2^{2+}:\text{F}^+:\text{CO}_3^{2-} = 1:1:4$ , рис. 5, наблюдали два резонансных сигнала: 166,86 м.д., отнесенный к  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ , и 162,01 м.д., отнесенный к  $\text{CO}_3^{2-}$  в комплексе  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$ .

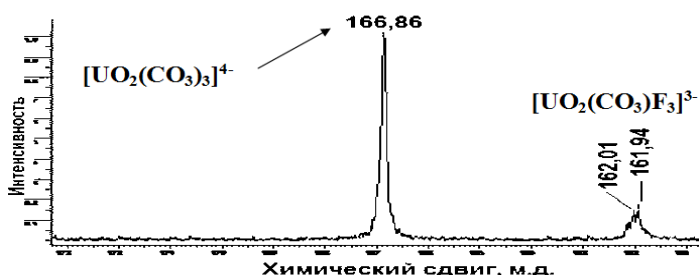


Рис. 5. Спектр ЯМР- $^{13}\text{C}$  водного карбонатно-фторидного раствора урана(VI) состава:  $\text{U(VI)} = 0,1$  М,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,05$  М,  $\text{NaF} = 0,4$  М.

Уравнение образования комплекса  $\text{Na}_3[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$  может быть записано как:



Подтверждением образования фторидно-карбонатного комплекса урана(VI) является проявление тонкой структуры сигналов в спектре ЯМР- $^{19}\text{F}$  в результате спин-спинового взаимодействия ядер  $^{13}\text{C}$  с ядрами фтора координированных во внутренней сфере комплекса уранила. В спектре ЯМР- $^{19}\text{F}$ , рис. 6, присутствуют 3 резонансные линии. Сигнал при  $-117,39$  м.д., отнесен к свободному  $\text{F}^-$  - иону, а сигналы при  $5,38$  и  $1,76$  м.д. с соотношением интенсивностей 1:2 – к неэквивалентным атомам фтора смешанного комплекса урана(VI).

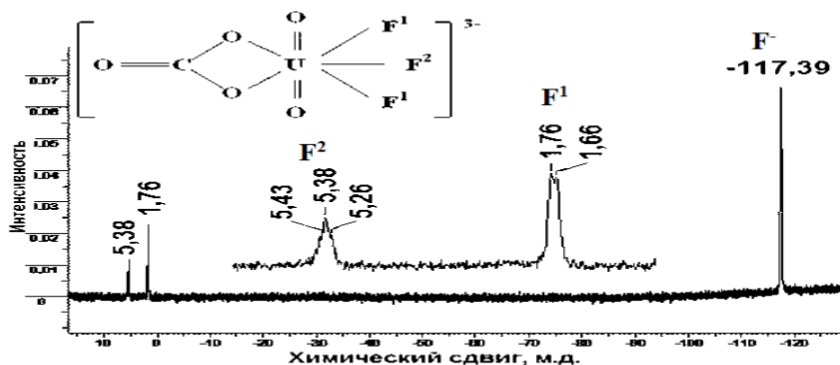


Рис. 6. Спектр ЯМР- $^{19}\text{F}$  водного карбонатно-фторидного раствора урана(VI) состава:  $\text{U(VI)} = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,05 \text{ M}$ ,  $\text{NaF} = 0,4 \text{ M}$ .

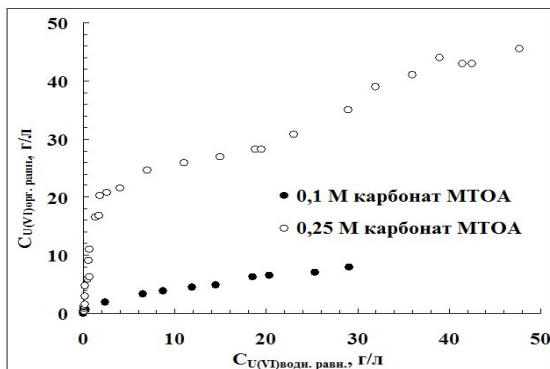
При увеличении масштаба спектра, видно, что сигнал при  $5,38$  м.д. представляет собой триплет ( $\text{F}^2$ ), а при  $1,76$  м.д. – дублет ( $\text{F}^1$ ). Такому отношению интенсивностей сигналов соответствует смешанный комплекс, состава  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$ , табл. 2.

Таблица 2

Мультиплетность и интенсивность линий ЯМР- $^{19}\text{F}$  спектра комплекса  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]^{3-}$ .

Комплекс	Вид спектра	Соотношение интенсивности линий
$\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$	$\text{F}^1$ - дублет $\text{F}^2$ – триплет	Дублет : триплет = 2 : 1

В четвертой главе представлены результаты по химии экстракции урана(VI) из карбонатно-фторидных растворов карбонатом и фторидом МТОА. Для определения состава экстрагируемых соединений урана(VI) из карбонатно-фторидных растворов были получены изотермы экстракции толуольными растворами карбоната МТОА, рис. 7. Исходя из мольных отношений  $Q=(\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3:\text{U(VI)}$  на



различных участках изотерм можно предполагать экстракцию как моноядерных, так и полиядерных соединений уранила.

Рис. 7. Изотермы экстракции урана(VI) из водных растворов, содержащих  $0,5 \text{ M Na}_2\text{CO}_3 + 0,5 \text{ M NaF}$   $0,1 \text{ M}$  и  $0,25 \text{ M}$  растворами карбоната МТОА в толуоле при  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .



Для подтверждения образования полиядерных соединений проводили насыщение органической фазы ураном(VI) при различных отношениях О:В. Максимально достигнутое насыщение при О:В=1:15 равно 92,4 г/л, что соответствует  $Q = 0,6$  и свидетельствует об образовании полиядерных соединений уранила. Химический анализ органических экстрактов, табл. 3, указывает на экстракцию фторидно-карбонатных комплексов. С ростом концентрации урана(VI) в органической фазе мольные отношения  $U(VI):CO_3^{2-}$  снижаются, а  $U(VI):F^-$  возрастают. На основании литературных данных и экспериментально полученных мольных отношений могут быть предложены следующие составы смешанных экстрагируемых соединений:  $(R_4N)_4[UO_2(CO_3)_2F_2]$ ,  $(R_4N)_5[UO_2(CO_3)F_3]$  и  $(R_4N)_6[UO_2(CO_3)F_4]$ . При высоких концентрациях урана(VI) в органической фазе возможно образование полиядерного смешанного фторидно-карбонатного комплекса.

Таблица 3

Мольные отношения между  $CO_3^{2-}$ ,  $F^-$  и  $U(VI)$  в органических экстрактах.

№ точки	$C_{U(VI)}, M$	$C(CO_3^{2-}), M$	$C(F^-), M$	$U(VI)$	$CO_3^{2-}$	$F^-$
10	0,027	0,30	0,23	1	11,3	8,7
15	0,085	0,20	0,50	1	2,3	5,9
20	0,113	0,20	0,54	1	1,8	4,7
25	0,164	0,19	0,67	1	1,2	4,1
30	0,191	0,18	0,70	1	0,9	3,7

При экстракции урана(VI) из фторидно-карбонатных растворов фторидом МТОА, рис. 8, мольное отношение  $R_4NF : U(VI)$  в области насыщения на изотермах экстракции составляло  $\sim 4$ , что соответствует экстракции моноядерных комплексов состава  $(R_4N)_4[UO_2(CO_3)_3]$  и /или  $(R_4N)_4[UO_2(CO_3)F_4]$ ,  $(R_4N)_4[UO_2(CO_3)_2F_2]$ .

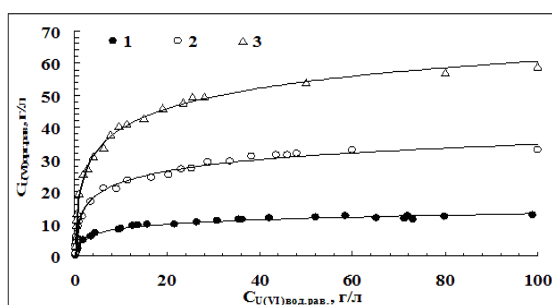


Рис. 8. Изотермы экстракции урана(VI) из водного раствора, содержащего 0,5 М  $Na_2CO_3$  + 0,5 М  $NaF$  и 73,0 г/л урана(VI)

1 – 0,25 М фторидом МТОА в толуоле;  
2 - 0,5 М фторидом МТОА в толуоле;  
3 – 1,0 М фторидом МТОА в толуоле.

Рассчитанные по данным химического анализа экстрактов мольные отношения  $U(VI):CO_3^{2-}:F^-$ , табл. 4, также указывают на экстракцию моноядерных фторидно-карбонатных комплексов урана(VI).

Таблица 4

Мольные отношения  $U(VI):CO_3^{2-}:F^-$  в органических экстрактах при экстракции  $U(VI)$  из водного раствора 0,5 М  $Na_2CO_3$  + 0,5 М  $NaF$  + 73,0 г/л  $U(VI)$  фторидом МТОА.

№ точки	$C_{U(VI)}, M$	$C(CO_3^{2-}), M$	$C(F^-), M$	$U(VI)$	$CO_3^{2-}$	$F^-$
25	0,053	0,07	0,223	1	1	4,2
30	0,056	0,06	0,201	1	1	3,7

ЭС экстрактов урана(VI) характеризуются наборами полос, отвечающих извлечению карбонатных и фторидно-карбонатных моноядерных комплексов уранила, табл. 5. Максимумы при 258-260 нм, 300 нм, 312 нм и 324 нм отнесены к карбонатным группам, связанным с ионом уранила, а при 340 нм, 356 нм и 364 нм - к трем фторидным лигандам смешанного комплекса состава  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]^{3-}$ . Максимумы при 424 нм, 434 нм, 448 нм, 464 нм отнесены к поглощению иона  $\text{UO}_2^{2+}$ . Таким образом, данные ПЭС позволяют идентифицировать экстракцию, по крайней мере двух экстрагируемых комплексов урана(VI):  $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  и  $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$ .

Таблица 5

Отнесение полос поглощения в электронных спектрах органических экстрактов фторидно-карбонатных комплексов урана(VI).

$C_{\text{U(VI)}}$ , г/л	Максимумы полос поглощения, нм						Отнесение
1	258	300 <sup>*</sup> /312 <sup>**</sup>	-	-	356	-	$(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$
7	260	300/312	324	-	-	-	$(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$
	-	300/312	-	334	356	-	$(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$
22	260	300/312	324	-	-	-	$(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$
	-	300/312	-	340	356	364	$(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$
42	260	300/312	324	-	-	-	$(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$
	-	300/312	-	340	356	364	$(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$
71	260	300/312	324	-	-	-	$(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$
	-	300/312	-	340	356	364	$(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$
93	260	300/312	324	-	-	-	$(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$
	-	300/312	-	340	356	364	$(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$

\* - в случае экстракции фторидом МТОА;

\*\* - в случае экстракции карбонатом МТОА.

Полосы при 258-260, 300, 312 и 324 нм отнесены к  $\text{CO}_3^{2-}$ , связанным с ионом  $\text{UO}_2^{2+}$ , а при 340, 356 и 364 нм - к трем  $\text{F}^-$  ионам смешанного комплекса состава  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]^{3-}$ . Полосы при 424, 434, 448, 464 нм отнесены к поглощению иона  $\text{UO}_2^{2+}$ . Таким образом, данные ПЭС позволяют идентифицировать экстракцию, по крайней мере двух комплексов U(VI):  $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  и  $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$ .

Образование смешанного комплекса состава  $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$  подтверждают спектры ЯМР- $^{19}\text{F}$  фторида МТОА, рис. 9, и его органического экстракта с ураном(VI), рис. 10. Свободному  $\text{F}^-$  - иону отвечает один сигнал при  $-116,74$  м.д. В спектре экстракта наблюдаются три резонансных сигнала:  $-115,17$  м.д. от свободного  $\text{F}^-$  - иона, и  $20,00$  и  $13,36$  м.д. с соотношением интенсивностей 1:2, отнесенные к атомам фтора в составе комплекса  $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$ .

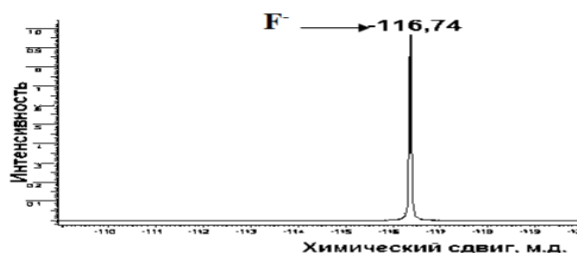


Рис. 9. Спектр ЯМР- $^{19}\text{F}$  раствора 1,0 М фторида МТОА в толуоле

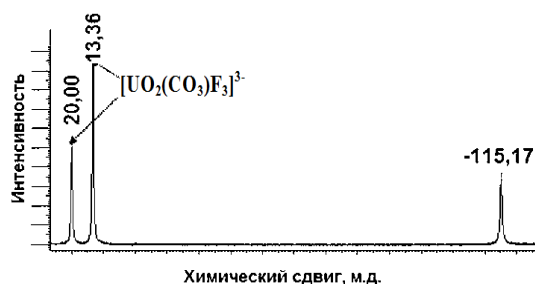


Рис. 10. Спектр ЯМР- $^{19}\text{F}$  экстракта урана(VI) состава:  $\text{C}((\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{NF}) = 1,0 \text{ М}$ ,  $\text{C}_{\text{U(VI)}} = 0,23 \text{ М}$ ,  $\text{C}_{\text{F}^-} = 0,9 \text{ М}$ .

Для определения состава других возможных экстрагируемых фторидно-карбонатных соединений урана(VI) использовали метод математического моделирования (ММ) изотерм экстракции в сочетании с методом физико-химического анализа (ФХА) экстракционных систем. Согласно методу ФХА при экстракции нескольких соединений на зависимости  $\ln P_i = f(1-a_w)$  или  $\ln P_i = f(1-N_w)$ , где:  $P_i = C_{\text{орг}}/a_{\text{водн}}$  – концентрационная константа распределения,  $C_{\text{орг}}$  – молярная концентрация металла (U(VI)) в органической фазе,  $a_{\text{водн}}$  – термодинамическая активность металла U(VI) в водной фазе,  $a_w$  и  $N_w$  – активность и мольная доля воды в водной фазе, соответственно, наблюдаются перегибы, число которых плюс 1 соответствует числу экстрагируемых соединений. Мольное отношение экстрагента к металлу в точке перегиба отвечает сольватному числу  $q$ . Для более точного позиционирования точек перегиба исследовали зависимость первой производной функции  $\ln P_i = f(1-N_w)$  от параметра  $(1-N_w)$  для которой в точке перегиба наблюдается максимум или минимум. Результаты ФХА для полученных в работе изотерм экстракции представлены в табл. 6.

Таблица 6

Значения сольватных чисел  $q$  по данным метода ФХА изотерм экстракции урана(VI) из карбонатно-фторидных растворов карбонатом и фторидом МТОА

№ перегиба	$1-N_w$	$\text{C}_{\text{экстрагента}}, \text{ М}$	$\text{C}_{\text{U(VI)орг. равн.}}, \text{ М}$	$q$
0,35 М раствор карбоната МТОА в толуоле				
1	0,019	0,35	0,047	7,4
2	0,023	0,35	0,107	3,3
3	0,027	0,35	0,521	0,7
0,5 М раствор карбоната МТОА в толуоле				
1	0,018	0,50	0,036	2,7
2	0,019	0,50	0,061	1,6
0,5 М раствор фторида МТОА в толуоле				
1	0,026	0,50	0,099	5,1
2	0,028	0,50	0,114	4,4
1,0 М раствор фторида МТОА в толуоле				
1	0,033	1,0	0,180	5,5
2	0,036	1,0	0,208	4,8

Полученные значения  $q$ , близкие величинам 2, 3 и 5, были использованы как стартовые при ММ изотерм экстракции с использованием программного комплекса EXTREQ-2. В табл. 7 представлены результаты ММ изотермы экстракции урана(VI) из фторидно-карбонатных растворов 0,1 М раствором карбоната МТОА в толуоле. Минимальные ошибки описания 6 % и 5,7 % достигаются для моделей № 3 и 4, включающих экстракцию одного моноядерного и одного (модель № 3) или двух (модель № 4) полиядерных соединений урана(VI) с экстрагентом.

В табл. 6 индексы  $p$  и  $q$  обозначают число атомов урана(VI) и сольватное число в экстрагируемом соединении,  $v+1$  – степень диссоциации комплекса в органической фазе;  $v=1$  – диссоциация отсутствует.  $\ln(K_i)$  – логарифм константы экстракции соответствующего комплекса,  $H_1$  – гидратный параметр, учитывающий неидеальность органической фазы, не учитываемую основным уравнением экстракции.

Таблица 7

Данные математического моделирования изотермы экстракции фторидно-карбонатных комплексов урана(VI) 0,1 М раствором карбоната МТОА в толуоле.

№ модели	Complex $p \cdot q \cdot v$	$\ln(K_i)$	$H_1$	% ошибки	$\sum_{i=1}^n (Sa_i^{calc} - Sa_i^{exp})^2$	$\delta_R^2 *$
1	1 4 1	18,3734	-0,21958	6,7	9,15E-04	2,29E-04
	1 1 1	7,31925	-4,17076			
2	1 4 1	17,8253	1,10579	7,0	9,37E-04	1,56E-04
	1 1 1	7,35917	0,96818			
3	1 5 1	20,2325	-8,74450	6,0	1,22E-03	2,03E-04
	1 1 1	7,59159	168,169			
4	1 4 1	17,8271	0,56139	5,7	1,63E-04	4,08E-05
	1 1 1	7,30996	2,35303			
	2 1 1	10,0909	2,15411			

\* - остаточная дисперсия.

Аналогичные расчеты были проведены для изотермы экстракции урана(VI) 0,35 М раствором карбоната МТОА. Наименьшая ошибка описания 13,7% соответствует модели, включающей экстракцию 1-го моноядерного и 2-х полиядерных комплексов.

На основании проведенных расчетов были предложены следующие составы экстрагируемых карбонатом МТОА моноядерных:  $(R_4N)_2[(UO_2)_2(CO_3)F_3]$ ,  $(R_4N)_4[UO_2(CO_3)F_3] \cdot n(R_4N)_2CO_3$ ,  $(R_4N)_4[UO_2(CO_3)_2F_2] \cdot n(R_4N)_2CO_3$ , где  $n=1-2$  и полиядерных:  $(R_4N)_2[(UO_2)_2(CO_3)F_4]$ ,  $(R_4N)[(UO_2)_2(CO_3)F_3]$  соединений урана(VI).

При экстракции урана(VI) из карбонатно-фторидных растворов фторидом МТОА по данным ММ изотерм экстракции могут быть предложены следующие

составы моноядерных экстрагируемых соединений U(VI):  $(R_4N)_4[(UO_2(CO_3)_3] \cdot nR_4NF$ ,  $(R_4N)_4[(UO_2(CO_3)_2F_2] \cdot nR_4NF$ ,  $(R_4N)_3[UO_2(CO_3)F_3] \cdot nR_4NF$  и  $(R_4N)_3[UO_2(CO_3)F_3]$ , где  $n = 1-2$ .

В пятой главе представлены результаты разработки КАРБОФТОРЭКС-процесса для извлечения урана(VI) из фторидного огарка ГФТ переработки ОЯТ и его очистки от ПД. При растворении фторидного огарка в растворах соды получают смешанные карбонатно-фторидные растворы, из которых проводят экстракционную очистку урана, поэтому этот вариант КАРБЭКС-процесса получил название КАРБОФТОРЭКС-процесс (**Карбонатно-фторидная экстракция**).

Работу проводили с использованием имитаторов фторидного огарка, приготовленных на основе фторидов урана с природным содержанием его изотопов. Составы шихты имитатора фторидного огарка на основе  $UO_2F_2$  и  $UF_4$  представлены в табл. 8.

Таблица 8

Состав имитаторов шихты фторидного огарка.

Компонент*	м, г	$\alpha$ , %	Компонент	м, г	$\alpha$ , %
Шихта №1 на основе $UO_2F_2$			Шихта №2 на основе $UF_4$		
$UO_2F_2$	60,0	45,80	$UF_4$	20,0	49,50
$CeF_3$	3,0	2,29	$CeF_3$	0,9	2,23
$NdF_3$	5,0	3,82	$NdF_3$	1,5	3,71
$PrF_3$	1,8	1,37	$PrF_3$	0,54	1,34
$SmF_3$	1,7	1,30	$SmF_3$	0,51	1,26
$ZrF_4$	25,5	19,47	$ZrF_4$	7,65	18,94
$SrF_2$	1,0	0,76	$SrF_2$	0,3	0,74
$BaF_2$	3,0	2,29	$BaF_2$	-	-
$CsF$	1,0	0,76	$CsF$	0,3	0,74
$LaF_3$	2,0	1,53	$LaF_3$	0,6	1,49
$FeF_3 \cdot 3H_2O$	12,0	9,16	$FeF_3 \cdot 3H_2O$	3,6	8,91
$CrF_3 \cdot 3H_2O$	3,0	2,29	$CrF_3 \cdot 3H_2O$	0,9	2,23
$NiF_2 \cdot 2H_2O$	12,0	9,16	$NiF_2 \cdot 2H_2O$	3,6	8,91

\* - разработан в ОАО «ВНИИХТ» научным руководителем лаборатории ВП-3, д.т.н., профессором М.Б. Серегиним.

Растворение шихты проводили в 0,5 М и 1,0 М водных растворах  $Na_2CO_3$ . Для перевода U(IV) в U(VI) при растворении  $UF_4$  в качестве окислителя использовали  $H_2O_2$ . Для приготовления рабочих растворов 100 г шихты растворяли в 1 л водного раствора  $Na_2CO_3$  при  $20 \pm ^\circ C$  в течение 6 час. Результаты окислительного растворения урана(IV) в карбонатно-пероксидных растворах представлены в табл. 9

Таблица 9

Результаты окислительного растворения урана(IV) из имитатора шихты на основе  $UF_4$  водными растворами  $Na_2CO_3 + H_2O_2$

№	Условия	$\tau_{к.}$ , мин	$C_{U(VI)}$ , г/л	$\alpha$ , %
1	1,0 М $Na_2CO_3$	240	4,0	13
2	0,5 М $Na_2CO_3 + 0,5$ М $H_2O_2$	240	25,2	84
3	1,0 М $Na_2CO_3 + 0,5$ М $H_2O_2$	120	27,6	92
4	2,0 М $Na_2CO_3 + 0,5$ М $H_2O_2$	60	28,8	96

При растворении урана(VI) в карбонатных растворах в присутствии  $H_2O_2$ , пероксидный ион играет роль, как окислителя, так и лиганда, с образованием в растворе пероксидно-карбонатного комплекса состава –  $Na_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2]$ , что однозначно подтверждается данными ПЭС.

При растворении имитатора шихты фторидного огарка в карбонатный раствор с уранаом(VI) переходят примеси ПД: Cs, Pr, Ce, Sr и др., табл. 10.

Таблица 10

Состав растворов после растворения имитатора шихты фторидного огарка

Компонент	U(VI)	$F^-$	Cs	Pr	Ce	Sr
0,5 М водный раствор $Na_2CO_3$						
Концентрация, мг/л для U(VI) и $F^-$ , г/л	23,4	7,5	415,6	8,4	130,2	12,8
1,0 М водный раствор $Na_2CO_3$						
Концентрация, мг/л для U(VI) и $F^-$ , г/л	19,04	9,33	384	5,5	18	1,8

На рис. 11 и 12 представлены изотермы экстракции урана(VI) из полученных растворов толуольными растворами карбоната МТОА. Максимальное насыщение при экстракции 0,25 М карбонатом МТОА в толуоле составило 30 г/л, а 0,4 М карбонатом МТОА – 59 г/л, что указывает на распределение моноядерных комплексов урана(VI).

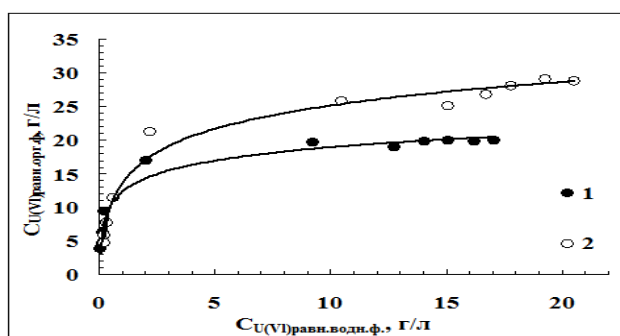


Рис. 11. Изотермы экстракции урана(VI) из 0,5 М (1) и 1,0 М (2) водных растворов  $Na_2CO_3$  0,25 М раствором карбоната МТОА в толуоле.

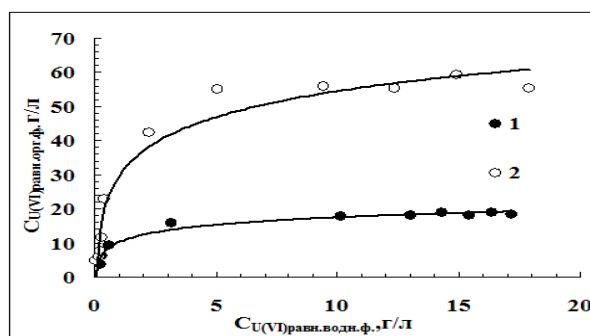


Рис. 12. Изотермы экстракции урана(VI) из 0,5 М (1) и 1,0 М (2) водных растворов  $Na_2CO_3$  0,4 М раствором карбоната МТОА в толуоле.

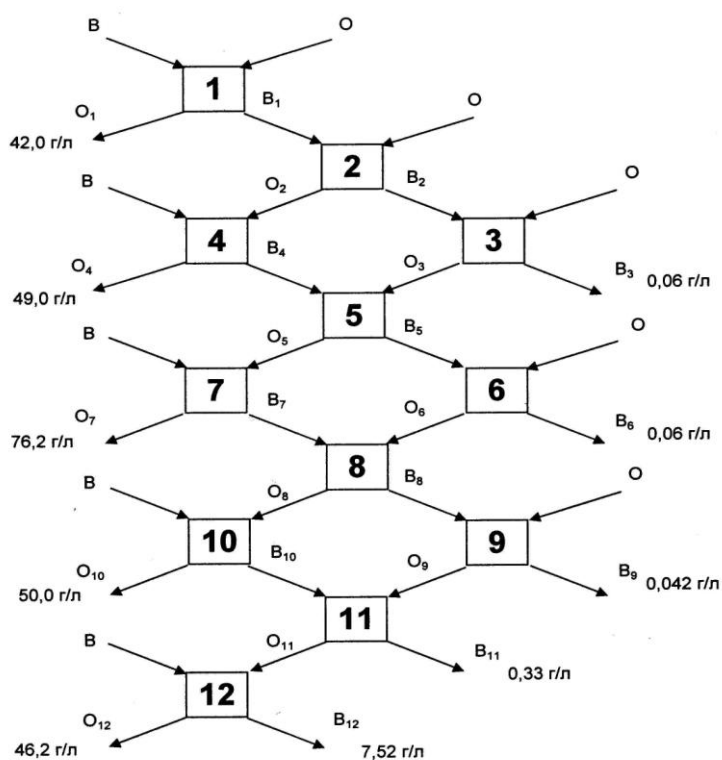


Рис.13. Операционная схема 3-х ступенчатого противоточного каскада

При моделировании 3-х ступенчатого противоточного экстракционного каскада, рис.13, остаточная концентрация урана(VI) в водной фазе на выходе из 3-й ступени (поз. 9 на рис. 13) составила 0,042 г/л, что соответствует степени извлечения более 99,8 %. Насыщение органической фазы на выходе из 1-й ступени составило 46,2 г/л (поз. 12). Эта величина несколько меньше, чем на предыдущих итерациях: 76,2 г/л (поз. 7) или 50,0 г/л (поз. 10), что говорит о неполном приближении к равновесному распределению

поступениям каскада. Концентрация 46,2 г/л урана(VI) соответствует отношению  $Q = 2,0$ , что указывает на распределение в этих условиях четырехзарядных комплексов уранила. Суммарный коэффициент распределения на 3-х ступенях составил 1100, что подтверждает высокую экстракционную способность карбоната МТОА. Из насыщенной органической фазы проводили твердофазную реэкстракцию урана(VI) водными растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и их смесями, при времени контакта фаз 30 мин, табл. 11.

Таблица 11

Твердофазная реэкстракция урана(VI) из насыщенных экстрактов с 0,5 М карбонатом МТОА в толуоле водными растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и/или  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

№ ст.	О:В	$C_{\text{U ИСХ.ОРГ.}}$ , г/л	$C_{\text{U ОРГ.РАВН.}}$ , г/л	$C_{\text{U ВОДН. РАВН.}}$ , г/л	$m_{\text{АУТК}}$ , г	$m_{\text{U}_3\text{O}_8}$ , г	$\alpha_{\text{СТ.}}$ , %
0,9 М водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$							
1	1:1	50,0	5,8	6,4	1,311	0,3031	88,4
2	1:1	5,8	1,6	2,5	1,5865	0,0051	72,4
2,3 М водным раствором $\text{NH}_4\text{HCO}_3$							
1	1:1	50,0	11,8	8,6	1,0025	0,1486	76,4
0,9 М водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в смеси с 2,3 М $\text{NH}_4\text{HCO}_3$							
1	1:1	50,0	6,0	6,6	1,4463	0,3895	88

Лучшие результаты были получены при использовании смешанных карбонатных растворов. Карбонатные осадки урана(VI) отделяли от маточного раствора, высушивали и прокаливали при 900°C в течение 2-х ч. В полученном оксиде  $U_3O_8$  спектральным методом определяли содержание четырех металлов - имитаторов ПД, которое составило, в % для: Се – 0,015; Pr – 0,017; Sr – 0,003; Cs – 0,021. Это позволило рассчитать коэффициенты очистки урана(VI) от соответствующих имитаторов ПД в процессе переработки имитатора фторидного огарка. Суммарные величины коэффициентов очистки составили  $\sim 10^6$  для РЗЭ и стронция и  $\sim 10^5$  для цезия.

При проведении аналогичного комплекса исследований для имитатора шихты фторидного огарка на основе  $UF_4$ , величины коэффициентов очистки урана(VI) от примесей для закиси-оксида урана, полученной при прокаливании АУТК составили от  $10^4$  до  $10^5$ , табл. 12.

Таблица 12

Величины весовых отношений U/Me в продуктах переработки и К очистки U от ПД.

Элемент	Выщелачивание			Экстракция-реэкстракция			$\Sigma K_{\text{очист}}$
	Шихта	Р-р	$K_{\text{очист.}}$	Р-р	$U_3O_8$	$K_{\text{очист.}}$	
U	1,0	1,0	–	1,0	1,0	–	–
Се	21,8	180	8,26	180	5,65E+07	3,15E+05	2,60E+06
Pr	36,2	2786	76,9	2786	4,99E+07	1,79E+04	1,38E+06
Sr	66,2	1828	27,6	1828	2,83E+08	1,55E+05	4,27E+06
Cs	53,0	56,3	1,06	56,3	4,04E+07	7,17E+05	7,62E+05

Проведенные исследования по экстракции урана(VI) из фторидно-карбонатных растворов переработки имитаторов шихты фторидного огарка показали высокую эффективность КАРБОФТОРЭКС-процесса для его извлечения и очистки от примесей, в том числе от фтора, с получением карбонатных осадков, которые могут быть переведены в диоксид урана при прокаливании в восстановительной атмосфере.

На основании проведенных исследований может быть предложена блок-схема КАРБОФТОРЭКС-процесса, включающая следующие операции:

- окислительное растворение фторидов урана из огарка в карбонатном растворе;
- отделение нерастворимых фторидов ПД от раствора фильтрацией;
- экстракцию урана(VI) из фторидно-карбонатных растворов карбонатом МТОА;
- твердофазную реэкстракцию урана(VI) в виде АУТК;
- отделение осадка АУТК фильтрацией и его сушку при 120-130°C;
- восстановительное прокаливание осадка АУТК до диоксида урана;
- рециклирование рафинатов экстракции урана(VI) на стадию растворения.

### ВЫВОДЫ.

1. Изучена химия экстракции фторидно-карбонатных комплексов урана(VI) из карбонатных растворов карбонатом и фторидом МТОА. Методами ПЭС, ЯМР



спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$ , ФХА и ММ изотерм экстракции установлены следующие составы экстрагируемых соединений:  $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_2]$ ,  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}_2] \cdot n(\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3$ , где  $n=1-2$ ,  $(\text{R}_4\text{N})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)\text{F}_4]$ ,  $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_4] \cdot n\text{R}_4\text{NF}$  и  $(\text{R}_4\text{N})_4[(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot n\text{R}_4\text{NF}$ , где  $n = 1-2$  в случае экстракции фторидом МТОА.

2. С использованием программного комплекса EXTREQ-2 вычислены и табулированы термодинамические константы экстракции всех экстрагируемых соединений, а также гидратные параметры, описывающие неидеальность органической фазы, обусловленную взаимодействиями, не учитываемыми основной химической реакцией. Математические модели описывают экспериментальные данные с относительной ошибкой, не превышающей 7 %.
3. Показано, что при окислительном растворении имитатора фторидного огарка в карбонатных растворах урана(VI) переходит в водную фазу, образуя смешанные фторидно-карбонатные комплексы различного состава. Фториды имитаторов ПД частично переходят в карбонатный раствор, а частично не растворимы. Наибольшей растворимостью обладает CsF. Показано, что на стадии растворения имитатора фторидного огарка в карбонатных растворах происходит очистка урана от фторидов РЗЭ, бария, стронция, циркония. Очистки от цезия не происходит.
4. На примере модельных противоточных 3-х, 4-х и 5-ти ступенчатых каскадов, показано, что урана(VI) экстрагируется из карбонатно-фторидных растворов переработки имитатора фторидного огарка с коэффициентами распределения более 1000, а концентрация урана(VI) в экстракте достигает 50-80 г/л, что позволяет проводить его очистку от ПД в экстракционном цикле. Показано, что U(VI) из насыщенных экстрактов может быть выделен в виде осадка трикарбонатуранилата аммония, который после восстановительного прокаливания может быть переведен в диоксид урана. Установлено, что коэффициенты очистки урана(VI) от примесей ПД на стадии экстракционного аффинажа достигают значений  $10^5$ , а по всей схеме переработки  $10^6$ .
5. На основании проведенных исследований разработана принципиальная схема переработки фторидного огарка газифторидной технологии переработки ОЯТ с выделением и рециклированием урана виде карбонатных осадков, которые могут быть использованы для производства диоксида урана керамического качества.

**Основное содержание работы изложено в публикациях:**

1. С.И. Степанов, Хан Вин Со, Сан Тун, А.В. Бояринцев, А.М. Чекмарев. Экстракция пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) из карбонатных растворов карбонатом метилтриоктиламмония // Доклады Академии Наук. 2013. Т. 453. Вып. 1. С. 55–60.
2. Степанов С.И., Хан Вин Со, Сан Тун, Бояринцев А.В. Экстракция пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) из карбонатных растворов карбонатом

метилтриоктиламмония / III Международный симпозиум по сорбции и экстракции. Школа молодых ученых «Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы», 20-24 сентября 2010 г. Владивосток. Материалы. 2010. Владивосток. С. 297 – 299.

3. Анисимова И.А., Сан Тун, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Реэкстракция U(VI) из экстрактов карбоната МТОА с пероксидно-карбонатными комплексами уранила // Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр. Том XXV. № 7 (123). М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2011. С. 24 - 27.

4. Сан Тун, Сан Ю Аунг, Чжо Ту Вин, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Химия экстракции U(VI) из фторидно-карбонатных растворов карбонатом МТОА // Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр. Том XXV, № 7 (123). М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2011. С. 20 - 23.

5. Бояринцев А.В., Сан Тун, Гончарова А.В., Степанов С.И., Славинский К.А., Чекмарев А.М. Химия экстракции пероксидно-карбонатных комплексов урана(VI) из карбонатных растворов солями ЧАО // Седьмая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012»: Тезисы докладов, г. Димитровград, 15-19 октября 2012 г. - Димитровград. С. 9.

6. Бояринцев А.В., Тюремнов А.В., Сан Тун, Анисимова И.А., Ильин Е.Г., Степанов С.И., Чекмарев А.М. Изучение состава фторидно-карбонатных комплексов урана (VI) методами  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-Спектроскопии // Там же. С. 10.

7. Бояринцев А.В., Сан Тун, Гончарова А.В., Анисимова И.А., Славинский К.А., Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция урана (VI) из фторидно-карбонатных растворов солями ЧАО // Там же. С. 111.

8. Бояринцев А.В., Сан Тун, Анисимова И.А., Славинский К.А., Степанов С.И., Чекмарев А.М. Химия экстракции урана (VI) из фторидно-карбонатных растворов карбонатом метилтриоктиламмония // IV Международная конференция по химической технологии ХТ'12, Москва, 18-23 марта 2012 г. Т. 4. С.31-33.

9. Сан Тун, Бояринцев А.В., Маунг Маунг Аунг, Хейн Пьей, Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция урана(VI) из фторидно-карбонатных растворов фторидом метилтриоктиламмония // Успехи химии и химической технологии: сб. научн. тр. Том XXVI, №6(135) – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2012. С. 118-122.

10. Тимофеева Д.В., Важенков М.В., Бояринцев А.В., Сан Тун, Степанов С.И. Химия экстракции пероксидно-карбонатных комплексов урана(VI) из карбонатных растворов карбонатом МТОА // Пятая Российская школа – конференция по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы стендовых докладов. Озерск, 10-14 сентября 2012 г. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк». 2012. С.32 – 34.

11. Фатов А.С., Важенков М.В., Бояринцев А.В., Сан Тун, Степанов С.И. Химия экстракции урана(VI) из карбонатно-фторидных растворов карбонатом МТОА // Пятая Российская школа – конференция по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы докладов. Озерск, 10-14 сентября 2012 г. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк». 2012. С.69 – 71.