

СОРБЦИЯ NdF_3 И ThF_4 ИЗ РАСПЛАВА LiF-NaF-KF

© 2021 г. Ю. С. Федоров^{а, *}, В. В. Самонин^а, А. С. Зотов^а, Е. Д. Хрылова^а,
Е. А. Спиридонова^а, А. Е. Мирославов^б, А. А. Акатов^а

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

^б Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28
*e-mail: fys54@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2021, после доработки 23.06.2021, принята к публикации 30.06.2021

Исследована сорбция фторидов неодима и тория активированным углем АГ-3 из расплава фторидов щелочных металлов LiF-NaF-KF . Изотерма сорбции фторида неодима при температуре 650°C имеет выраженный выпуклый характер и хорошо описывается уравнением Ленгмюра. Сорбция фторида тория в тех же условиях протекает существенно слабее, чем фторида неодима, что определяется размерами фторидных комплексов неодима и тория. Измерена кинетическая зависимость сорбции фторида неодима при температуре 650°C , которая хорошо описывается уравнением первого порядка для обратимой реакции, а также температурная зависимость в диапазоне $550-750^\circ\text{C}$, имеющая максимальное значение сорбции в диапазоне $600-650^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: фториды, расплавы, щелочные металлы, неодим, торий, сорбция, активированный уголь.

DOI: 10.31857/S0033831121060046

ВВЕДЕНИЕ

Для стабильного развития атомной энергетики перспективны направления на расширение топливной базы и сокращение объемов долгоживущих радионуклидов от переработки ОЯТ, подлежащих геологическому захоронению. Неводные технологии, в основе которых лежат процессы, протекающие в расплавах солей (эвтектики), имеют перспективы для развития указанных направлений.

Расширение топливной базы в перспективе связано с новым подходом к ториевому топливному циклу с наработкой урана-233, одним из достоинств которого является незначительное образование долгоживущих трансплутониевых элементов, присутствие которых в отходах требует геологического захоронения.

Новые концепции по наработке урана-233 связаны с использованием гибридного термоядерного реактора синтез-деление [1, 2]. Суть данного подхода в том, что ториевый бланкет кратковременно облучается высокопоточными нейтронами с энер-

гией 17 МэВ, после чего требуется извлечение протактиния-233 и последующее накопление урана-233. За счет короткого времени облучения доля побочных реакций, приводящих к образованию урана-232, резко снижается, что в принципе позволяет получать уран-233 с минимальным содержанием урана-232. При таком подходе требуется быстрое извлечение протактиния-233. Для подобной цели наилучшим бланкетом являются расплавы фторидов некоторых металлов, например, эвтектика LiF-ThF_4 .

В последние годы во всем мире возрос интерес к использованию расплавов солей применительно к ториевому топливному циклу. Примером служит солидный сборник [3], посвященный этой теме.

Другое направление использования расплавов солей связано с разработкой жидкосолевых реакторов для сжигания долгоживущих америция, кюрия и нептуния. Наиболее проработанные подходы для этой цели основаны на использовании эвтектик LiF-NaF-KF [4, 5] и LiF-BeF_2 [6–8] с температурами плавления около 450°C .

Переработка топливной соли жидкосолевого реактора – сложный процесс, состоящий из целого ряда операций (например, подробно приведенных в работе [7]): обработки фтором с отгонкой шестивалентных актинидов, восстановительной экстракции ТПЭ в жидкий металл, анодного окисления металлических актинидов и катодного восстановления жидкого металла (например, тория или висмута), анодного окисления лантанидов, осаждения оксидов и других.

Сорбционные процессы применительно к расплавам фторидов различных металлов систематически практически не изучались, имеется небольшое количество работ с использованием цеолитов. Для переработки расплавов солей с целью очистки после извлечения делящихся нуклидов рассматривался процесс ионного обмена на цеолите NaA для хлоридных систем [8, 9] и фторидной эвтектики $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ [10] в динамических условиях путем пропускания расплава солей через ионообменную колонку с цеолитом. Данные работы показывают возможность использования малоизученных методов сорбции для очистки расплавов солей. На практике применяется большое количество различных типов сорбентов, поэтому целесообразно исследовать возможность сорбции применительно к фторидным эвтектикам широко используемых активированных углей, обладающих в том числе и селективностью по отношению к катионам тяжелых металлов при сорбции из жидких сред [11].

Эвтектика $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ рассматривается как одна из возможных составляющих топливной соли для жидкосолевых реакторов [4, 5]; также она может быть удобной моделью для эвтектики $\text{LiF}-\text{ThF}_4$ как жидкосолевого blankets термоядерного реактора синтез-деление [1, 2]. В последнем случае эвтектика $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ удобна тем, что можно исследовать сорбцию фторида тория и его влияние на другие элементы.

Целью данной работы является изучение сорбции NdF_3 и ThF_4 из расплава эвтектики $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ с помощью активированного угля в статических условиях. Подобные исследования проводятся впервые и представляют как научный, так и практический интерес применительно к задачам очистки расплавов солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований процессов в расплавах фторидов металлов требуется использовать особо чистые компоненты, поскольку небольшие примеси могут значительно исказить результаты экспериментов. Так, для эвтектики фторидов щелочных металлов важно отсутствие воды, так как в противном случае из фторидов РЗЭ и актинидов, хорошо растворимых в эвтектике $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$, образуются малорастворимые соответствующие оксифториды и HF. Используемые в работе NdF_3 и ThF_4 не должны содержать значимых количеств оксифторидов и гидратной воды, поэтому особые требования были к методике получения используемых в работе фторидов.

Фторид неодима получали смешением водных растворов нитрата неодима и фторида натрия (в мольном соотношении 1 : 3) при перемешивании без нагревания в течение 2 ч. После выпадения сиреневого осадка, его промывали, отделяли и сушили на фильтре Шотта и затем переносили в герметичный бюкс. Непосредственно перед смешением с расплавом фторидов щелочных металлов фторид неодима сушили в вакууме при температуре 350°C в течение 3 ч.

Для получения фторида тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ грели при 200°C в течение 1 ч, затем при 400°C еще 2 ч. Полученный ThO_2 обрабатывали NH_4HF_2 при восьмикратном избытке, нагревали до 500°C в течение 2 ч [12].

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker (Германия) с использованием CuK_α -излучения. Напряжение рентгеновской трубки составляло 30 кВ, сила тока – 1 мА, съемку проводили в диапазоне углов $2\theta = 7^\circ-70^\circ$ в режиме сканирования с шагом 0.02° со скоростью 0.5 град/мин. Обработку результатов проводили с использованием программы DIFFRAC.EVA.V5.0 и картотеки PDF-2 ICDD (NdF_3 – PDF 01-078-1859, ThF_4 – 00-015-0413).

Результаты рентгенофазового анализа полученного фторида неодима представлены на рис. 1, а фторида тория – на рис. 2. Они указывают на соответствие полученных фторидов данным картотек.

Используемый в работе АГ-3 имел следующие параметры: объем микропор $V_{\text{ми}} = 0.35 \text{ см}^3/\text{г}$,

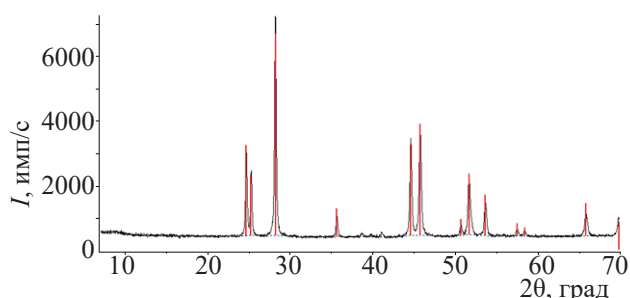


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов NdF_3 . Штрих-линии относятся к библиотечным данным.

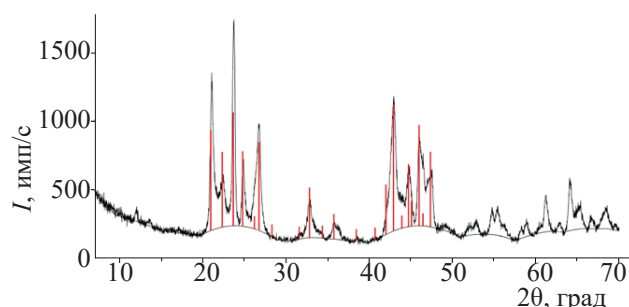


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов ThF_4 . Штрих-линии относятся к библиотечным данным.

объем мезопор $V_{\text{ме}} = 0.15 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность $S = 750 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность мезопор $S_{\text{ме}} = 20 \text{ м}^2/\text{г}$. Уголь АГ-3 перед опытом сушили при температуре 200°C в течение 2 ч.

Схема установки для исследования сорбции фторидов неодима и тория активированным углем АГ-3 в статических условиях из расплава эвтектики LiF-NaF-KF при температурах $550\text{--}750^\circ\text{C}$ представлена на рис. 3.

Фториды лития, калия и натрия (ч.д.а.) использовали в мольном соотношении $\text{LiF (46.5)-NaF (11.5)-KF (42.0)}$ и перед опытами сушили в течение 3 ч под вакуумом при температуре 400°C . Качество полученной соли проверяли по точке плавления на дериватографе, она составила 456°C , что практически соответствует литературным данным [3]. К высушенной соли добавлялся фторид неодима или

фторид тория и повторно сушили в течение 2 ч под вакуумом. Опыты проводили в среде аргона при температурах $550\text{--}750^\circ\text{C}$ при 200-кратном избытке эвтектики, содержащей фториды неодима и тория, по отношению к исследуемым образцам сорбента. Непосредственно сорбцию проводили в тигле (колбе) из пирографита, который помещали в реактор из стали (марки Зсп), хорошо проводящей тепло. Высушенный активированный уголь помещали в специальную корзину из металлической меди с отверстиями и опускали в расплав солей. Корзину с активированными углями периодически подвергали вертикально-поступательному движению для перемешивания соли с углем. После извлечения корзины проводили анализ на содержание Nd(III) или Th(IV) в угле и в солевой эвтектике. Присутствия заметных количеств эвтектики в порах угля

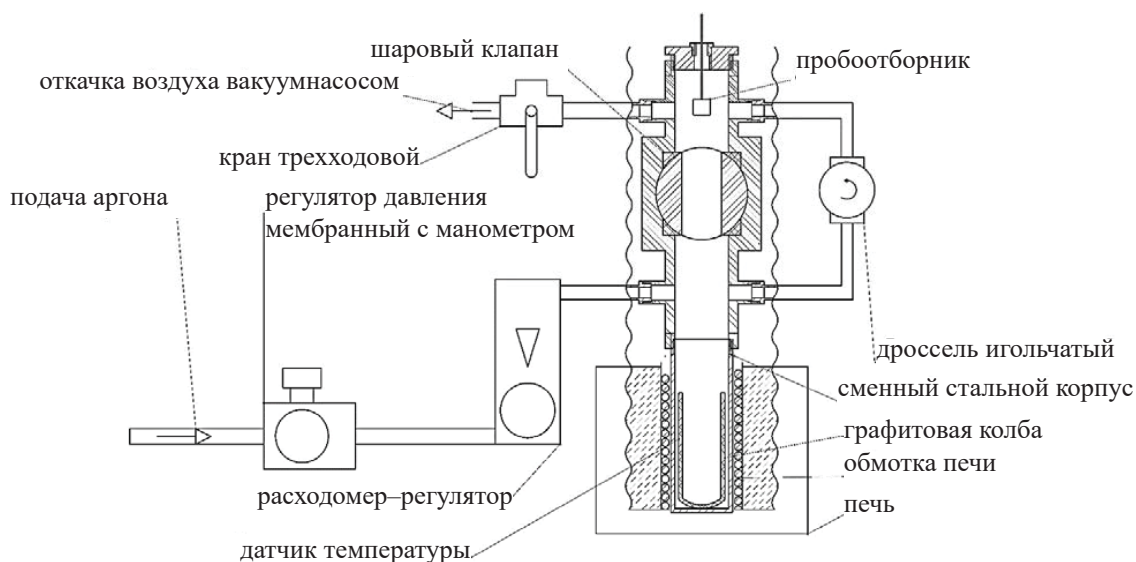


Рис. 3. Схема установки для изучения сорбции из расплавов солей.

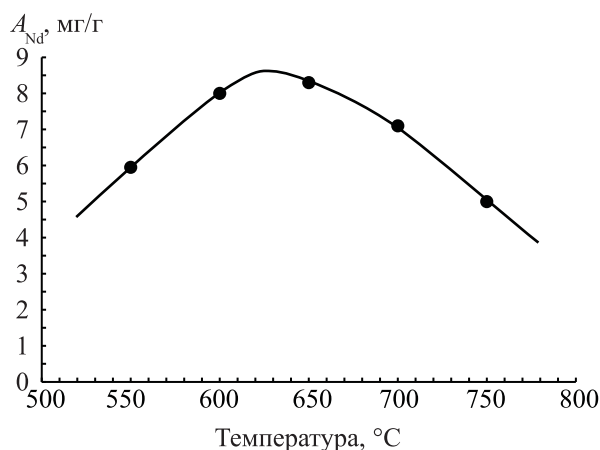


Рис. 4. Температурная зависимость сорбционной емкости активированного угля АГ-3 по Nd(III) (A_{Nd} , мг/г) из расплава фторидов LiF–NaF–KF. Неодим вводили как NdF_3 . Равновесная концентрация Nd(III) в расплаве фторидов солей составляла 10.5 ± 0.23 мг/г. Время сорбции 1.5 ч.

не выявлено, так как масса исходной навески АГ-3 до анализа и после его проведения практически не менялась в пределах точности определения (менее 1%); соответственно при расчете количества сорбируемого элемента вклад эвтектики не учитывали. Величину сорбции определяли по отношению концентрации элемента в угле к массе активированного угля. Из-за значительного избытка фторидов неодима или тория их концентрация в эвтектике практически не менялась.

Пробы с углем и эвтектики обрабатывали серной кислотой для удаления HF и после упаривания разбавляли водой и анализировали с использованием арсеназо III в среде соляной кислоты на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ на длине волны 650 нм по методике [13]. Полноту извлечения исследуемых элементов периодически контролировали путем дополнительной обработки исследуемой навески. Не было обнаружено влияния зольных оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и других) исходного угля АГ-3 на измерения (фоновые значения) по используемой методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Активированные угли обладают сорбционными свойствами, основанными как на физических взаимодействиях в порах, так и на химических реакциях (хемосорбции) с кислыми или основными оксида-

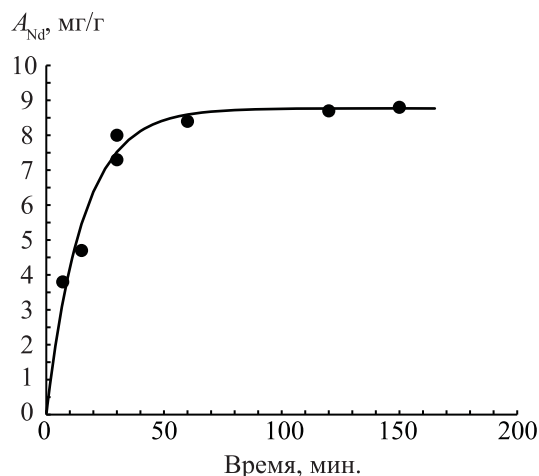


Рис. 5. Кинетика сорбции Nd(III), вводимого в виде NdF_3 , углем АГ-3 из расплава фторидов при температуре 650°C. Точки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация экспериментальных точек с использованием кинетического уравнения (2). Равновесная концентрация Nd(III) в расплаве фторидов солей 10.5 ± 0.23 мг/г.

ми, расположенными на внутренней поверхности. В качестве сорбента для исследования сорбции фторидов неодима и тория из расплава эвтектики LiF–NaF–KF использовали активированный уголь марки АГ-3, характеризующийся наличием микропор и супермикропор [14], которые позволяют сорбировать соединения различного размера.

Вначале была установлена зависимость величины сорбции от температуры при постоянной концентрации Nd(III) для определения оптимального режима сорбции. На рис. 4 представлена температурная зависимость сорбционной емкости угля АГ-3 в расплаве фторидов щелочных металлов по Nd(III), который вводили в эвтектику в виде NdF_3 . Из рис. 4 следует, что максимальная величина сорбционной емкости находится в диапазоне температур 600–650°C.

Затем исследовали кинетику сорбции Nd(III) при его постоянной концентрации в эвтектике, равной 10.5 ± 0.23 мг/г, активированным углем при температуре 650°C. Результаты приведены на рис. 5. Из рис. 5 следует, что за 30 мин достигается более 90% суммарной емкости при сорбции Nd(III) активированным углем, хотя для выхода на полное насыщение требуется около 2 ч.

На рис. 6 представлены изотермы сорбции Nd(III) и Th(IV), вводимых в виде фторидов, при температуре 650°C и времени сорбции 120 мин.

Изотерма сорбции Nd(III) носит ярко выраженный выпуклый характер, указывающий на эффективность извлечения при концентрациях его в расплаве менее 5 мг/г. Th(IV) сорбируется углем АГ-3 существенно меньше, его сорбционная емкость составляет около 0.15–0.20 мг/г при концентрации фторида тория в эвтектике более 10 мг/г, что в 40–50 раз ниже величины сорбции фторида неодима.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Активированные угли имеют сложное строение поверхности, на которой формируются двойные электрические слои, благодаря которым активированные угли обладают в том числе ионообменными свойствами; также активированные угли содержат значительное количество кислородсодержащих групп: карбоксильных, лактоновых, фенольных, кетонных и других [15, 16].

Данные изотермы сорбции Nd(III) , представленной на рис. 6, хорошо аппроксимируются по уравнению Ленгмюра:

$$A_{\text{nd}} = \frac{A_0 K C}{(1 + K C)}, \quad (1)$$

где C – текущая концентрация Nd(III) в эвтектике, A_0 – предельное содержание в сорбенте, K – константа. На рис. 6 представлен расчет (линия) по уравнению (1) для $A_0 = 9.5$ мг/г и $K = 0.95$.

Примеры описания сорбции катионов тяжелых металлов на активном угле из водных растворов широко представлены в научно-технической литературе, например в работах [17, 18]. Также известно, что активированные угли обладают отрицательным зарядом на поверхности и благодаря этому сорбируют многие катионы металлов за счет катионного обмена, замещая положительный катион, например, протон [15]. Сходная картина наблюдается при сорбции цеолитом из расплава LiF-CaF_2 , при этом эффективность процесса возрастает с ростом заряда катиона в ряду щелочные элементы, щелочноземельные и редкоземельные элементы [10]. При этом, как отмечается, может быть реализован механизм электростатической адсорбции существующих в конденсированных фазах комплексов как разновидность хемосорбции, характеризующейся не очень высокими значениями энергии адсорбции.

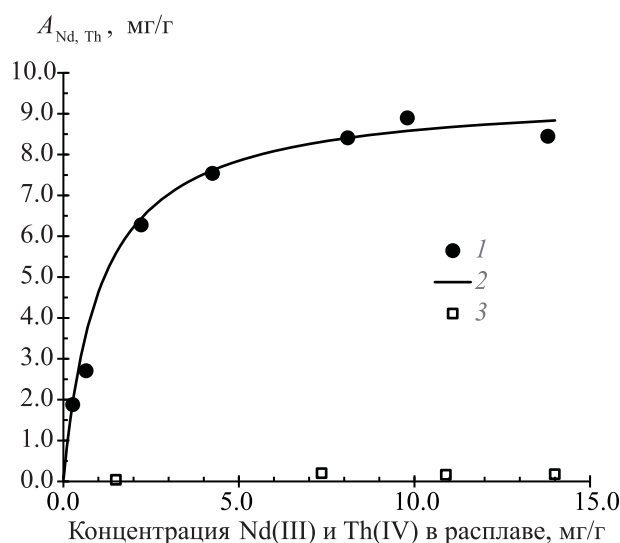


Рис. 6. Изотермы сорбции Nd(III) и Th(IV) , вводимых в виде NdF_3 и ThF_4 , углем АГ-3 из расплава фторидов при температуре 650°C : 1 – Nd(III) , 2 (сплошная линия) – аппроксимация экспериментальных точек с использованием кинетического уравнения (1), 3 – Th(IV) .

На это же указывает характер температурной зависимости сорбционной емкости Nd(III) на рис. 4. На первом участке (рис. 4) наблюдается рост величины сорбции Nd(III) с увеличением температуры до 600°C и образованием сорбционного слоя на поверхности угля. При дальнейшем увеличении температуры от 650 до 750°C величина адсорбции Nd(III) снижается, по-видимому, из-за уменьшения прочности связи сорбируемого компонента с поверхностью за счет увеличения кинетической энергии сорбируемого компонента и значительного увеличения растворимости фторида неодима в эвтектике LiF-NaF-KF . Так, растворимость NdF_3 составляет 13.3 мол% при 650°C , а при 750°C – уже 36.2 мол% [19]. Снижение величины сорбции с ростом температуры более 650°C может быть связано с другими причинами, например, с фторированием оксифторидов, образуемых при взаимодействии с кислородом в составе угля.

Кинетическая зависимость адсорбции Nd(III) активированным углем АГ-3, представленная на рис. 5, может быть интерпретирована следующим образом. Исходя из того, что процесс сорбции носит равновесный характер, реакция обратима. Для обратимой реакции первого порядка справедливо уравнение [18]:

$$C = \frac{C_0}{K_+ + K_-} (K_+ + K_- e^{-(K_+ + K_-)t}), \quad (2)$$

где K_+ и K_- – константы прямой и обратной реакции соответственно, t – время, C и C_0 – текущая и начальная концентрации элемента в растворе соответственно. Поскольку соотношение расплава, содержащего Nd(III), и активного угля велико и концентрация Nd(III) в эвтектике в ходе сорбции, проводимой в статическом режиме, практически не меняется, то уравнение (2) можно применить для описания изменения концентрации неодима в сорбенте. Тогда можно предположить, что количество активных центров в сорбенте (по-видимому, атомов кислорода) уменьшается по мере взаимодействия и последующего образования оксифторидов или оксидов Nd(III), однако при этом происходит и обратный процесс образования фторидов неодима из оксифторидов (или оксидов) за счет наличия большого избытка фторид-ионов в эвтектике. При достижении равновесного значения Nd(III) в сорбенте около 9 мг/г и времени сорбции 50 мин и более скорости обеих реакций уравниваются друг друга. В этом случае C_0 будет соответствовать предельному содержанию неодима в сорбенте или аналогичной величине A_0 в уравнении Ленгмюра (1), а C – текущей концентрации Nd(III) в сорбенте; тогда сорбционная емкость (т.е. концентрация в АГ-3) Nd(III) в каждый момент времени будет $A_{Nd} = C_0 - C$. На рис. 5 представлен расчет (в виде линии) по уравнению (2) с учетом приведенных уточнений для $C_0 = 9.5$ мг/г, $K_+ = 0.060$ и $K_- = 0.0050$.

Аппроксимация экспериментальных результатов сорбции Nd(III) по уравнению Ленгмюра (1) не может указывать на механизм процесса, однако при исследовании сорбции это уравнение оказывается полезным в качестве первичной оценки. Ввиду сложности процессов, протекающих непосредственно в расплавах фторидов металлов, и потенциального влияния активных углей, имеющих различные функциональные группы, в данной работе, в которой впервые представлены подобные исследования, трудно определить механизм или механизмы протекающих сорбционных процессов. Исследования по определению механизма сорбции из расплавов солей являются интересной задачей на перспективу. Однако на основании полученных ре-

зультатов уже можно сделать некоторые предположения о возможных процессах, протекающих при сорбции Nd(III) и Th(IV) в исследуемой эвтектике.

Активированный уголь (АУ) включает значительное количество кислородсодержащих групп [15, 16], которые в принципе могут участвовать в образовании соединений типа АУ–O–NdF₂ либо образовывать несвязанные с углем оксифториды NdOF. Подобные реакции образования различных малорастворимых оксифторидов или оксидов с NdF₃ могут проходить в расплаве эвтектики LiF–NaF–KF, в которой удастся отделить Nd(III) из расплава при добавлении оксида натрия [20] или оксида лития [21, 22]. Природа образуемых при этом соединений – оксидов или оксифторидов – остается дискуссионной, поскольку образование оксидов в таких условиях некоторыми авторами подвергается сомнению [22].

Наиболее вероятно, что сорбция происходит за счет взаимодействия Nd(III) с активными группами, содержащими кислород, на поверхности активных углей [17], что приводит к образованию слаборастворимого в эвтектике оксифторида неодима (NdOF) и дальнейшему поглощению его супермикропорами угля АГ-3 как наиболее крупными микропорами. Кристаллы оксифторида неодима в зависимости от условий имеют следующие параметры решетки: кубической $a = 5.64$ Å, тетрагональной $a = 5.67$ Å, $c = 5.68$ Å или ромбоэдрической $a = 6.96$ Å, $\alpha = 33.04^\circ$ [23]. Максимальные размеры по диагонали (критический диаметр молекулы) для кубической и тетрагональной решетки составляют около 10 Å, что сопоставимо с размерами микропор, максимальный размер которых (супермикропор) составляет по классификации М.М. Дубинина, принятой в нашей стране, 15–16 Å, а по классификации IUPAC – <20 Å.

Обратимость реакции образования оксифторидов или оксидов неодима может быть связана с реакцией образования фторида неодима из оксифторида при большом избытке фторид-иона, находящегося в расплаве эвтектики.

Слабая величина поглощения углем АГ-3 Th(IV) может быть связана с размерами его комплексов. Фторид неодима в расплаве LiF–NaF–KF образует анионные комплексы NdF₆³⁻ [24]. Наличие аналогичных комплексов LaF₆³⁻ и CeF₆³⁻ в расплавах

фторидов щелочных металлов подтверждается изменением химических сдвигов [25] и уменьшением самодиффузии фторид-иона в присутствии лантанидов [26]. Фторид тория в расплавах фторидов щелочных металлов при большем ионном радиусе Th^{4+} (1.05 Å) по сравнению с Nd^{3+} (0.97 Å) [27, 28] образует более сложные фторидные комплексы с преобладанием $[\text{ThF}_8]^{4-}$ [31] по сравнению с комплексами неодима $[\text{NdF}_6]^{3-}$ [24]. При этом расстояние между атомами Th и F составляет 2.2 Å [29]. Такой анионный комплекс, имеющий большой отрицательный заряд, должен быть окружен «облаком» положительно заряженных катионов щелочных металлов эвтектики. По-видимому, из-за больших размеров комплексы Th(IV) не могут проникнуть в микропоры, в которых, как правило, и происходит основной процесс сорбции.

Фторидные комплексы тория из-за размеров не могут проникнуть в микропоры и сорбируются в мезопорах за счет взаимодействия с их активными группами, количество которых в них существенно меньше, чем в микропорах, за счет меньшей поверхности мезопор (для АГ-3 – примерно в 40 раз), на которой находятся активные группы. Этим можно объяснить значительную разницу (рис. 6) в величинах сорбционной емкости для фторидов неодима и тория.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и изготовлена установка для проведения сорбции элементов из расплавов солей в статических условиях при разных температурах. Исследована сорбция Nd(III) и Th(IV), вводимых в виде NdF_3 и ThF_4 , активированным углем АГ-3 из расплава фторидов щелочных металлов LiF-NaF-KF . Кинетическая зависимость сорбционной емкости Nd(III) при температуре 650°C хорошо описывается уравнением первого порядка для обратимой реакции, равновесие достигается примерно за 1.5 ч. Наибольшая сорбционная емкость по Nd(III) составляет примерно 8.5 мг/г сорбента в диапазоне температур 600–650°C. Изотерма сорбции Nd(III) имеет выпуклый характер и хорошо описывается уравнением Ленгмюра. Извлечение фторида тория в тех же условиях существенно меньше – около 0.2 мг/г. Сделано предположение, что сорб-

ция Nd(III) происходит на активной поверхности микропор активированного угля АГ-3. Более низкая величина сорбции Th(IV), по видимому, связана с большим размером анионных комплексов тория по сравнению с комплексами неодима, что не позволяет им проникать в микропоры, и сорбция тория происходит на поверхности мезопор.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта РФФИ № 19-29-02010\19.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Велихов Е.П., Ковальчук М.В., Ильгисонис В.И., Игнатъев В.В., Цибульский В.Ф., Андрианова Е.А. // Энергетическая политика. 2017. № 3. С. 12.
2. Velikhov E.P., Kovalchuk M.V., Azitov E.A., Ignatiev V.V., Subbotin S.A., Tsibulskiy V.F. // At. Energy. 2013. Vol. 114, N 3. P. 193.
<https://doi.org/10.1007/s10512-013-9695-x>
3. Molten Salt Reactors and Thorium Energy / Ed. T. J. Dolan. Elsevier, 2017. 815 p.
4. Ponomarev L.I., Belonogov M.N., Volkov I.A., Simonenko V.A., Sheremet'eva U.F. // At. Energy. 2019. Vol. 126, N 3. P. 139.
<https://doi.org/10.1007/s10512-019-00528-y>
5. Ponomarev L.I., Belonogov M.N., Volkov I.A., Simonenko V.A., Sheremet'eva U.F. // At. Energy. 2019. Vol. 126, N 3. P. 150.
<https://doi.org/10.1007/s10512-019-00529-x>
6. Ignatiev V.V., Feynberg O.S., Zagnitko A.V., Merzlyakov A.V., Surenkov A.I., Panov A.V., Subbotin V.G., Afonichkin V.K., Khokhlov V.A., Kormilitsyn M.V. // At. Energy. 2012. Vol. 112, N 3. P. 157.
<https://doi.org/10.1007/s10512-012-9537-2>
7. Delpech S., Merle E., Heuer D., Allibert M., Ghetta V., Le-Brun C., Doliger X., Picard G. // J. Fluorine Chem. 2009. Vol. 130, N 1. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.009>

8. *Pereira C., Babcock B.D.* // Second Int. Symp. Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes. Scottsdale, Arizona, Oct. 27–30, 1996. P. 16. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/28/019/28019520.pdf
9. *Кузин М.А., Макаров А.О.* // Экология и промышленность России. 2014. № 12. С. 8.
10. *Cassayre L., Malmbeck R., Harrison M., De Angelis G., Caravaca C., Bourg S.* // Int. Conf. Pyroprocessing Research. Fontana, WI, Sept. 26–29, 2012. https://www.ne.anl.gov/nce/pyroprocess-conference/presentations/Tuesday_PM/Cassayre_Pyrochemical%20Separation.pdf
11. *Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвязников М.Л.* // ЖФХ. 2008. Т.82. № 8. С. 1542.
12. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. С. 1225.
13. *Савин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 348 с.
14. Активные угли, эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог / Под ред. В.М. Мухина. М.: Руда и металлы, 2003. 278 с.
15. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. 200 с.
16. *Fuente E., Menéndez J.A., Suarez D., Montes-Moran M.A.* // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 3505. <https://doi.org/10.1021/la026778a>
17. *Серпионова Е.Н.* Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высш. шк., 1969. 416 с.
18. *Дьяченко А.Н., Шагалов В.В.* Химическая кинетика гетерогенных процессов. Изд-во Томского политехн. ун-та, 2014. 96 с.
19. *Lizin A.A., Tomilin S.V., Gnevashov O.E., Gazizov R.K., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V., Baranov A.A., Zaharova L.V., Naumov V.S., Ponomarev L.I.* // At. Energy. 2013. Vol. 115, N 1. P. 11. <https://doi.org/10.1007/s10512-013-9740-9>
20. *Ponomarev L.I., Fedorov Y.S., Miroslavov A.E., Degtyarev A.M.* // At. Energy. 2016. Vol. 121, N 1. P. 63. <https://doi.org/10.1007/s10512-016-0162-3>
21. *Мирославов А.Е., Степанова Е.С., Федоров Ю.С., Легин Е.К., Хохлов М.Л., Кольцов В.В., Тюпина М.Ю.* Патент RU 2637256C1. 2016 // Б.И. 2017 № 34.
22. *Rollet A.-L., Veron E., Bessada C.* // J. Nucl. Mater. 2012. Vol. 429. P. 40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.05.010>
23. *Fergus J.W.* // Mater. Res. Bull. 1996. Vol. 31, N 11. P. 1317. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(96\)00138-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(96)00138-9)
24. *Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лузин А.А.* // Расплавы. 2015. № 4. С. 3.
25. *Rollet A.-L., Bessada C., Rakhmatoulline A., Auger Y., Melin P., Gailhanou M., Thiaudière D.* // C. R. Chim. 2004. Vol. 7. P. 1135. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.02.021>
26. *Rollet A.-L., Sarou-Kanian V., Bessada C.* // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. P. 10972. <https://doi.org/10.1021/ic9010086>
27. *Marsac R., Réal F., Banik N., Pédrot M., Pourret O., Vallet V.* // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. P. 13553–13561.
28. *Matsumiya M., Matsumoto S., Matsura H.* // Electrochemistry. 2005. Vol. 73, N 8. P. 570–572.
29. *Dai J., Long D., Huai P., Li Q.* // J. Mol. Liq. 2015. Vol. 211. P. 747–753. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.076>