



УДК 543.544

Выделение америция хроматографическим методом

Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 31.01.2017 г.

Приведен обзор результатов исследований по выделению америция методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ), проведенных в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН. Разработаны способы выделения высокочистых препаратов америция из растворов различного сложного состава, в том числе из растворов, образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

Ключевые слова: вытеснительная комплексообразовательная хроматография, америций, кюрий, радионуклиды, цветные, редкоземельные и трансплутониевые элементы, сульфокатиониты, комплексоны, разделение.

Isolation of americium by the displacement chelating chromatography

Kharitonov O.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A.

Russia Federal State Budget Institution of Science A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow

The review of results obtained during the americium separation studies at the Laboratory for Radioactive Elements Chromatography of the IPCE RAS is given. To obtain the high purity americium preparations from solutions of the complex composition the displacement complexing chromatography (DCC) technique was used.

Two stage technology was used for the separation of isotopic pure americium-241 in the amount of 50-100 g from solutions containing all elements of the rare earth group. The 1st stage was conducted for the efficient decontamination of americium from light and transition rare earth elements (REE) using the eluate containing 0.025 mole/L of DTPA and 0.015 mole/L of ammonium citrate. During the 2nd stage the final end-polishing of americium from heavy REE was performed using the solution containing 0.073 mole/L NTA.

In the separation process of americium from solutions of cooled plutonium the admixture elements present in the solution served as intercalators for the separation of americium and cerium. This process version allows for the complete separation of americium from REE admixtures.

Hundreds of milligrams of curium and americium were separated via the pressurized ion exchange chromatography (PIX-method) using a fine grain sorbent with the grain size of 35-70 μm . The sorbent enabled to increase the elution flow rate by a factor of 5, thus reducing the irradiation dose on the eluent and sorbent.

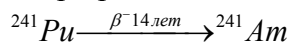
The experimental separation of weight quantities of americium from high radioactive solutions after spent nuclear fuel (SNF) reprocessing was tested under the 'PRORYV' Project at the 'Mayak' chemical combine. An about 9 g fraction of Cm-244 containing as high as 6% of Am-241,243 and a 65 g fraction of Am-241,243 containing as high as 0.8% of Cm-244 by mass and 0.1% of Eu-154,155 by γ -activity were obtained.

The developed techniques were included into the baseline radiochemical technologies for the separation of radionuclides at RosAtom enterprises.

Keywords: displacement chelating chromatography; americium, curium; radionuclides, non-ferrous, rare earth, and transuranic elements; sulfonic cationites; chelating agents; separation,

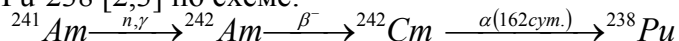
Введение

Америций это искусственный радиоактивный элемент, который имеет два долгоживущих радиоактивных изотопа Am-241 ($T_{0.5}=432$ г) и Am-243 ($T_{0.5}=7374$ г). Изотопночистый Am -241 получается при распаде Pu-241:



Уникальные ядерные свойства Am-241 находят широкое применение в малой атомной энергетике [1,2]. Am-241 обладает практически моноэнергетическим α - (5.44 и 5.49 МэВ) и γ - (59.6 кэВ) излучением. Как источник гамма-излучения он используется для измерения толщин металлических пластин, уплотнения почвы, в дефектоскопии и в радиографических исследованиях. Он может быть использован также в локационных приборах, где интенсивность радиации зависит от расстояния между источником и детектором. В США Am-241 широко используется в детекторах для противопожарной сигнализации. Как источник мягкого γ -излучения Am-241 превосходит другие подобные радионуклиды с точки зрения стоимости, удобства обращения, спектральной чистоты и времени жизни. В смеси с бериллием и бором Am-241 используется как источник быстрых нейтронов (ИБН) при исследовании нефтяных скважин, измерении концентрации составляющих элементов в почве, определении содержания воды в потоках химико-технологических процессов.

Кроме того, Am-241 может быть использован как стартовый материал для получения Cm-242 и Pu-238 [2,3] по схеме:



Самый долгоживущий изотоп америция Am-243 используется для радиохимических исследований и для накопления более отдаленных трансуранов, вплоть до фермия. Мишени из Am-243 применяли в Дубне при синтезе некоторых изотопов элементов № 102, 103 и 105.

Выделение изотопночистого америция-241. Для выделения и очистки изотопночистого америция-241 использовали метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ), который ранее с успехом зарекомендовал себя при разделении РЗЭ и ТПЭ [4-8].

Выделение америция из растворов сложного состава, содержащих все элементы редкоземельной группы, проводили [9-11] в режиме последовательного элюирования в рамках двухстадийного хроматографического процесса.

На первой стадии хроматографических циклов при использовании элюента, содержащего 0.025 моль/дм³ ДТПА и 0.015 моль/дм³ цитрата аммония, происходила эффективная очистка америция от легких РЗЭ, европия и гадолиния, с резкой границей между зонами америция и гадолиния (рис.1). Было достигнуто полное отделение америция от свинца и кадмия. На второй стадии с помощью раствора 0.073 моль/дм³ НТА также эффективно происходила окончательная очистка америция от тяжелых РЗЭ (рис.2).

Полученные препараты америция полностью удовлетворяли предъявляемым требованиям. Содержание лимитированных примесей (Pu, Gd, Cd, В) по каждому из элементов составляло 0.03% при требованиях $TU \leq 0.3\%$.

Другим сырьем для получения изотопночистого Am-241 являются растворы, образующиеся при переработке выдержанного высокофонового плутония [12]. После растворения диоксида плутония и сорбции плутония на анионите образуется фильтрат, который после упаривания или разбавления до кислотности 1 моль/дм³ является исходным раствором для выделения америция и содержит Pu, Ce, Fe(III),

Cr(III), Ni, Zn, Al. Наиболее близким по химическим свойствам из примесных элементов являлся церий.

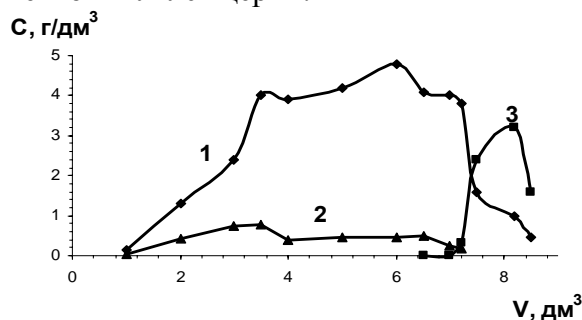


Рис. 1. Элюирование 49 г Am (1) на первой стадии (0.025 моль/ дм^3 ДТПА+ 0.015 моль/л цитрата аммония) КУ-2х8 в Н-форме (125-250 мкм); 2 - РЗЭ (Tb+Dy+Ho+Er+Yb); 3 – Eu+ Gd

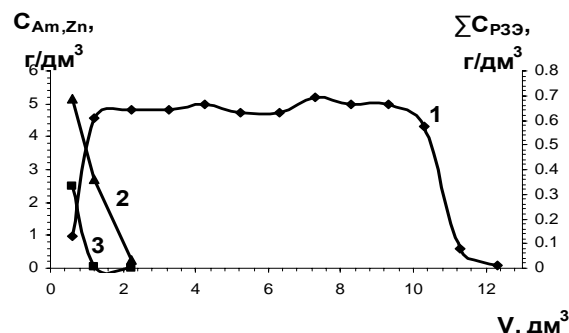


Рис. 2. Элюирование 49 г Am (1) на второй стадии (0.073 моль/ дм^3 НТА) КУ-2х8 в Zn-форме (125-250 мкм); 2 – РЗЭ; 3 - Zn

На рис. 3 представлены результаты выделения америция из растворов после переработки высокофонового плутония. Примесные элементы, присутствующие в разделяемой смеси, выступали в качестве интеркаляторов между америцием и церием. Выход кондиционного америция составил 99%. При этом интеркаляторы легко отделяются от америция при последующем оксалатном осаждении.

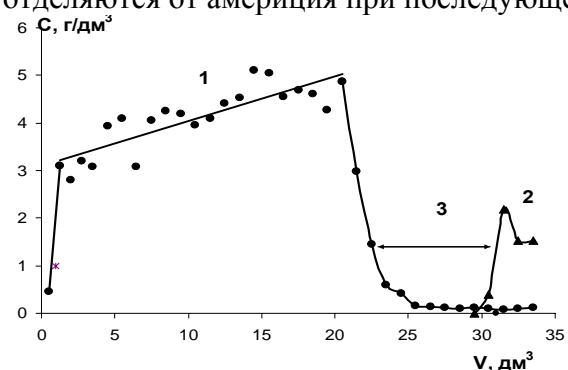


Рис. 3. Элюирование 98 г америция-241 (1) с помощью 0.025 моль/ дм^3 ДТПА+ 0.024 моль/ дм^3 Cit на катионите КУ-2х8 в Н-форме (125-250 мкм); 2 – Ce; 3 – Cr

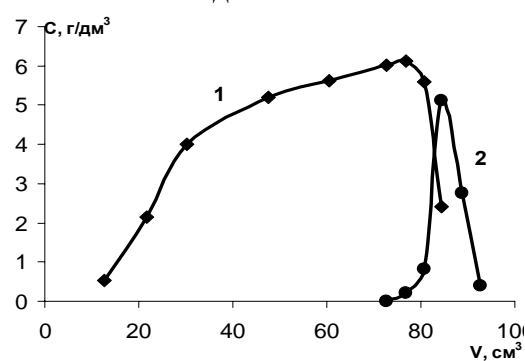


Рис. 4. Разделение - 328 мг кюрия (1) и 36.3 мг америция (2) методом ВХД

Разделение кюрия и америция методом ВХД. Выделяемые методом ВХХ радионуклиды РЗЭ и ТПЭ являются источниками ионизирующих излучений, разрушающими как сорбент, так и элюент. При этом происходит обильное газовыделение, ухудшается эффективность хроматографического процесса.

Проведение процессов разделения РЗЭ и ТПЭ методом высокоскоростной хроматографии под давлением (ВХД) с использованием мелкодисперсного сорбента с размером зерен 35-70 мкм (200-400 меш) позволяет увеличить скорость элюирования в 5 раз, до $20 \text{ см}^3/\text{мин}\cdot\text{см}^2$ и, соответственно, повысить производительность процесса и снизить радиационные нагрузки на элюент и сорбент, а также исключить негативное влияние газовыделения [13-14].

Примеры разделения кюрия и америция методом ВХД приведены на рис.4,5. Разделение кюрия и америция проводилось на установке из нержавеющей стали, со-

стоящей из четырех колонн высотой 70 см, диаметром 6, 4, 2 и 1 мм, с использованием давления до 60 атмосфер.

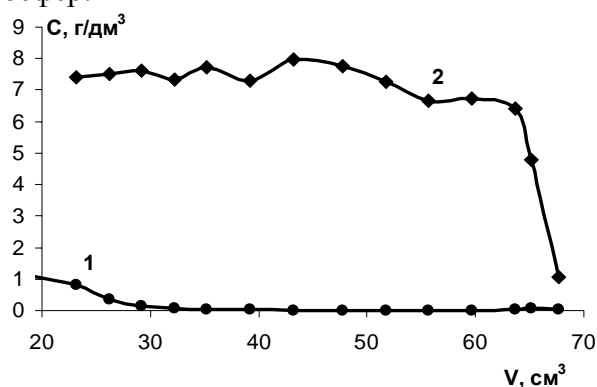


Рис. 5. Разделение - 316 мг америция (2) и 26 мг кюрия (1) методом ВХД

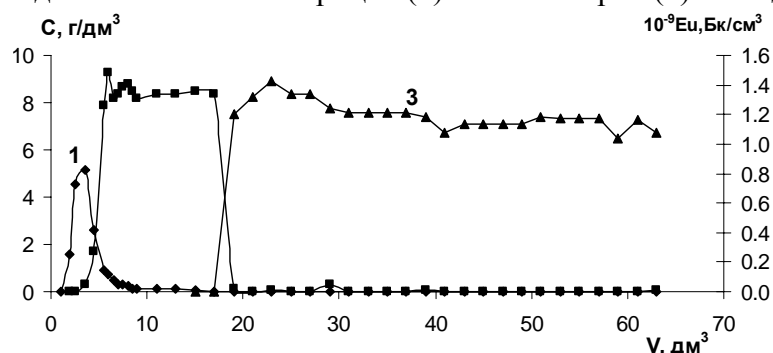


Рис. 6. Кривые элюирования кюрия (1), америция (2) и европия (3) в аффинажном цикле

Выделение америция-241,243 из растворов после переработки ОЯТ. Разработка методов выделения ТПЭ приобретает особое значение при реализации принятой Правительством РФ Федеральной Целевой Программы «Ядерные Энерготехнологии Нового Поколения». Данная программа направлена на создание реакторов на быстрых нейтронах (РБН) с замкнутым ядерным топливным циклом (ЗЯТЦ) для атомных электростанций. Реализуемое в рамках этой программы направление «Прорыв», предусматривает трансмутацию радионуклидов Am-241,243 в реакторе на быстрых нейтронах с использованием топлива с включенными в него радионуклидами америция. Это позволит решить проблему обращения с радионуклидами америция, одного из наиболее токсичных элементов, образующихся при облучении ядерного топлива.

Опытная проверка выделения весовых количеств америция из растворов, образующихся при переработке ОЯТ, в рамках направления «Прорыв» проводилась на химкомбинате «Маяк» [15]. При этом использовалась хроматографическая установка, состоящая из 8 колонн с последовательно уменьшающимся диаметром (от 15 до 1.25 см) и общим объемом 282 дм³. Так как содержание таких компонентов как Am, Cm в исходной смеси менее 2% от емкости катионита, разделение проводилось в две стадии:

1. Режим накопления, т.е. получение обогащенного концентрата целевых компонентов, проводили с использованием первых 6 колонн установки.
2. Аффинаж проводили с использованием колонн с 3 по 8.

После двух циклов грубой очистки аффинаж америция проводили раствором 0.0509 моль/дм³ ДТПА, рН 7.5 на монодисперсном сульфокатионите Токем-308 (Кемерово) зернения 220 мкм при температуре 70-75°C. Кривые элюирования кюрия, америция и европия аффинажного цикла приведены на рис.6. В результате

проведенной работы выделено около 9 г Cm-244 с чистотой по Am не менее 94% и около 65 г Am-241,243, в котором содержание Eu-154,155 менее 0.1 % по активности, а Cm-244 менее 0.8 % по массе.

Заключение

Таким образом, разработанные в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН хроматографические способы выделения, разделения и очистки радионуклидов из различных по составу растворов позволяют получать высокочистые препараты америция. Способы выделения америция включены в основные радиохимические технологии выделения радионуклидов на предприятиях Росатома.

Список литературы

1. Вайгель Ф., Кац Дж., Сиборг Г. и др. Химия актиноидов: В 3-х томах. Т.2: Пер. с англ./Под ред. Дж.Каца, Г.Сиборга, Л.Морсса. М. Мир. 1997. 664с.
2. Круглов А.К., Рудик А.П. Реакторное производство радиоактивных нуклидов. М.: Энергоатомиздат. 1985. 256с.
3. Миндсней Р. // *Атомная техника за рубежом*. 1972. № 9. С.33-37.
4. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Милютин В.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 3. С.291-305.
5. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Назаров П.П. // *Радиохимия*. 1990. Т.32. №4. С.79-83.
6. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Пешков А.С. и др. // *Радиохимия*. 1992. Т.34. №4. С.61-69.
7. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Гелис В.М., Чиндацкий В.А. // *В сб. Теория и практика сорбционных процессов*. 1997. вып.22. С.154-161.
8. Гелис В.М., Маслова Г.Б., Чувелева Э.А. // *Радиохимия*. 1998. Т.40. №1. С.55-59.
9. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Гелис В.М., Козлитин Е.А. // *Вопросы радиационной безопасности*. 2010. № 4. С.13-31.
10. Харитонов О.В. Дисс. ... канд. хим. наук. М. 2008. 148с.
11. Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А. // *Радиохимия*. 1996. Т.38. № 5. С.438-441.
12. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Гелис В.М., Фирсова Л.А. // *Радиохимия*. 1998. Т.40. №2. С.125-127.
13. Чмутов К.В., Назаров П.П., Чувелева Э.А., Харитонов О.В. // *Радиохимия*. 1977. Т. 19. № 4. С.431-435.
14. Чмутов К.В., Назаров П.П., Чувелева Э.А., Харитонов О.В. // *Радиохимия*. 1976. Т.18. № 4. С.629-634.
15. Харитонов О.В., Милютин В.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. и др. // *Вопросы радиационной безопасности*. 2016. № 3. С.52-60.

References

1. *The Chemistry of the actinide elements*, Second Edition, Volume 1 end 2, Edited by Joseph J. Katz, Glenn T. Seaborg, Lester R. Morss. London-New York, Chapman and Hall, 1997, 664 p.
2. Kruglov A.K., Rudik A.P., *Reaktornoe proizvodstvo radioaktivnyh nuklidov*, M, Jenergoatomizdat, 1985, 256p.
3. Mindsnej R., *Atomnaja tehnika za rubezhom*, 1972, No 9, pp.33-37.
4. Haritonov O.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A., Miljutin V.V. et.al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016, Vol. 16, No 3, pp.291-305.
5. Firsova L.A., Chuveleva Je.A., Haritonov O.V., Nazarov P.P., *Radiohimija*, 1990, Vol.32, No 4, pp.79-83.
6. Firsova L.A., Chuveleva Je.A., Haritonov O.V., Peshkov A.S. et.al., *Radiohimija*, 1992, Vol. 34, No 4, pp.61-69.

7. Firsova L.A., Chuveleva Je.A., Gelis V.M., Chindackij V.A., *Teorija i praktika sorbcionnyh processov*, 1997, No 22, pp.154-161.
8. Gelis V.M., Maslova G.B., Chuveleva Je.A., *Radiohimija*. 1998, Vol.40, No 1, pp.55-59.
9. Haritonov O.V., Firsova L.A., Gelis V.M., Kozlitin E.A., *Voprosy radiacionnoj bezopasnosti*, 2010, No 4. pp. 13-31.
10. Haritonov O.V., *Diss. ... kand. him. Nauk*, M., 2008, 148 p.
11. Chuveleva Je.A., Haritonov O.V., Firsova L.A., *Radiohimija*, 1996, Vol. 38, No 5, pp. 438-441.
12. Haritonov O.V., Chuveleva Je.A., Gelis V.M., Firsova L.A., *Radiohimija*, 1998, T. 40, No 2, pp.125-127.
13. Chmutov K.V, Nazarov P.P., Chuveleva Je.A., Haritonov O.V., *Radiohimija*, 1977, Vol. 19, No 4. pp.431-435.
14. Chmutov K.V, Nazarov P.P., Chuveleva Je.A., Haritonov O.V., *Radiohimija*, 1976, Vol. 18, No 4, pp.629-634.
15. Haritonov O.V., Miljutin V.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A. et.al., *Voprosy radiacionnoj bezopasnosti*, 2016, No 3, pp.52-60.

Харитонов Олег Викторович - канд.хим.наук, вед. научн. сотр. ФГБУ Института физической химии и электрохимии им.А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, тел. 8(499)7430177

Фирсова Любовь Александровна - канд.хим.наук, ст. научн. сотр. ФГБУ Института физической химии и электрохимии им.А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

Козлитин Евгений Анатольевич - ст.научн. сотр. ФГБУ Института физической химии и электрохимии им.А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

Kharitonov Oleg V. - Leading Researcher Federal State Budget Science Institution Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow

Firsova Liubov A. - Senior Researcher Federal State Budget Science Institution Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow, E-mail: Lubovfirsova@mail.ru

Kozlitin Evgeny A. - Senior Researcher Federal State Budget Science Institution Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow