

На правах рукописи

ХАРИТОНОВ Олег Викторович

**ВЫДЕЛЕНИЕ АМЕРИЦИЯ-241
МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

02.00.14. - Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2008

Работа выполнена в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов
Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской
Академии Наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Гелис Владимир Меерович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Перетрухин Владимир Федорович

доктор химических наук, профессор
Очкин Александр Васильевич

Ведущая организация: Российский научный центр
«Курчатовский институт»

Защита состоится «10» апреля 2008 г. в 15 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.259.02 по защите докторских и кандидатских
диссертаций при Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фrumкина Российской Академии Наук по адресу: 119991, г.Москва,
Ленинский проспект, дом 31, стр.4, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы
(по адресу: 119991, г.Москва, Ленинский проспект, дом 31)

Автореферат разослан « » 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Н. П. Платонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одним из достижений современного научно-технического прогресса является практическое использование искусственных радиоактивных элементов. Уникальные ядерно-физические свойства америция-241 (практически моноэнергетическое α - и γ -излучение) находят широкое применение в малой атомной энергетике. Как источник мягкого γ -излучения, а в смеси с бериллием и бором как источник быстрых нейтронов (ИБН) америций-241 превосходит другие подобные радионуклиды с точки зрения стоимости, удобства обращения, спектральной чистоты и времени жизни. Мировая потребность в америции-241 составляет 1-2 кг в год. Однако большинство из описанных в литературе процессов выделения америция предназначены скорее для получения концентратов с целью последующего захоронения или трансмутации, чем для получения высокочистого америция. Экстракционные процессы требуют сложного и дорогостоящего оборудования. По этой причине применение экстракции экономически целесообразно при выделении больших количеств америция. Метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) является одним из важнейших методов препаративного получения веществ. В настоящее время он с успехом используется для разделения и очистки всех природных и радиоактивных редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности прометия-147 и радионуклидов трансплутониевых элементов.

Сложный химический и радиохимический состав растворов, образующихся при переработке различных америций-содержащих концентратов, предопределяет необходимость проведения широкого круга исследований, необходимых для создания способов выделения америция-241 высокой степени чистоты из реальных растворов ПО «Маяк» методом ВКХ.

Целью работы является разработка способов для промышленного выделения америция-241 из реальных растворов ПО «Маяк» методом ВКХ.

Для достижения данной цели необходимо было:

- изучить влияние состава элюента (комплексообразующее вещество, вытеснитель, добавки, их концентрации) и вида удерживающего иона на эффективность разделения америция и РЗЭ;
- исследовать поведение тяжелых РЗЭ и основных примесных элементов при выделении америция методом ВКХ;
- определить влияние параметров хроматографических установок на эффективность процессов разделения;
- определить оптимальные условия выделения америция при различных режимах элюирования.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые исследовано влияние накопления конкурирующего иона - вытеснителя на эффективность разделения элементов при S-образной изотерме ионного обмена вытеснителя с удерживающим ионом.
2. Впервые изучено целенаправленное изменение порядка вымывания свинца и кадмия, что было использовано при выделении америция.
3. Разработаны способы выделения америция из сложных по химическому и радиохимическому составу растворов ПО «Маяк».

Практическая значимость работы.

- полученные научные результаты легли в основу технологических процессов выделения америция-241 на ПО «Маяк»;
- с помощью метода ВКХ из отходов химико-металлургического производства и растворов после переработки выдержанного плутония «ВФ» было выделено более 10 кг высокочистого америция-241.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований влияния состава элюента, вида удерживающего иона, режимов элюирования на эффективность выделения америция.
2. Способ выделения америция из отходов химико-металлургического производства.
3. Способ выделения америция из растворов после переработки выдержанного плутония «ВФ».

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и опубликованы в тезисах и докладах на международных и Российских (Союзных) конференциях:

- Применение ионообменных материалов. Воронеж, 1981 год
- Вторая всесоюзная конференция по химии трансплутониевых элементов. Димитровград, 1983 год
- Всесоюзная конференция по применению экстракционных и сорбционных методов для выделения и разделения актинидов и лантанидов, Москва, 1984 год.
- VI Всесоюзная конференция «Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии». Воронеж, 1986 год.
- Проблемы производства и применения изотопов и источников ядерного излучения в народном хозяйстве СССР. Ленинград, 1988 год.
- Институт физической химии на рубеже веков. Москва, 2000 год.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 7 статей, 5 научных отчетов, тезисы 2 докладов.

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, шести глав и выводов. Объем работы составляет 148 страниц машинописного текста, включая 42 таблицы и 43 рисунка. Библиография включает 92 источников российских и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы ее задачи, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В обзоре литературы (Глава 1) систематизированы и проанализированы литературные источники по получению и очистке америция, а также по теории и практике метода вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ).

В методической части (Главы 2 и 3) дается описание методик исследований и анализа, а также методы расчетов и определения параметров хроматографического процесса.

Глава 4. Выбор оптимальных условий выделения Am-241 из растворов сложного состава

При выделении Am-241 из различных растворов сложного состава основными примесными элементами являются РЗЭ, и в первую очередь европий и гадолиний. Поэтому основной задачей при выделении америция-241 является разделение америция и РЗЭ. Эффективность процесса разделения, определяемая по уравнениям (1, 2) шириной или

объемом зоны смешивания, зависит от отношения $\frac{h}{\lg \alpha}$.

$$h = \frac{\lg \alpha_{B-A} \cdot \Delta l}{\lg \frac{C_A}{C_B}} \quad (1)$$

где h – величина, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ); α_{B-A} – коэффициент разделения; C_A , C_B – концентрации разделяемых элементов на кривой элюирования на расстоянии Δl от середины фронта (где $C_A = C_B$).

$$\Delta l = \frac{C_0}{s(Q + \varepsilon \cdot C_0)} \cdot \Delta V \quad (2)$$

где C_0 – концентрация вытеснителя в элюенте; Q – объемная емкость ионита; s – площадь поперечного сечения колонки; ΔV – объем раствора, соответствующий длине Δl ; ε – доля, занимаемая жидкой фазой в колонке (обычно 0,35).

Следовательно, при подборе элюентов необходимо использовать комплексоны, обеспечивающие максимальное значение коэффициентов разделения и минимальное значение ВЭТТ.

В табл. 1 приведены логарифмы констант устойчивости комплексов америция и европия в присутствии диэтиленetriаминпентаацетата (ДТПА), этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) и нитрилотриацетата (НТА). Как следует из приведенных данных, значения

констант комплексообразования, определенные различными методами, могут различаться почти на порядок. Это ставит под сомнение возможность проведения расчета коэффициента разделения с помощью соотношения (3).

$$\alpha = K_{M_b - M_a} \frac{K_{M_a L}}{K_{M_b L}} \quad (3)$$

где $K_{M_b - M_a}$ — константа ионного обмена; $K_{M_a L}$, $K_{M_b L}$ — константы комплексообразования

Поэтому необходимые значения коэффициентов разделения следует определять путем проведения прямых опытов по разделению элементов с помощью растворов комплексонов. На основании экспериментально определенных значений коэффициентов разделения можно оценить значение констант комплексообразования.

Таблица 1

Логарифмы констант устойчивости комплексов америция и европия в присутствии различных комплексонов при 25° С

Комплексон	Состав комплекса	Элемент		
		Eu литературные данные	Am	
			литературные данные	оценочное значение
ДТПА	ML	22,39	22,9±1	22,88
ЭДТА	ML	17,32	17,8–0,4	17,61
		17,35	18,16	
НТА	ML	11,32	11,5±0,8	-
	ML_2	20,64	20,2±0,9	-

В табл. 2 представлены коэффициенты разделения америция и европия, определенные методом элютивной хроматографии. С помощью уравнения (3), исходя из экспериментально определенных коэффициентов разделения, и справочных констант ионного обмена и констант устойчивости комплексов для европия при 25°С, рассчитаны константы устойчивости Am с ДТПА и ЭДТА, которые приведены в табл. 1 в графе «оценочные значения». Для НТА подобная оценка не проводилась из-за трудности учета соотношений комплексов 1:1 и 1:2. Полученные значения констант устойчивости совпадают со справочными данными.

Таблица 2

Значение коэффициентов разделения Am и Eu в присутствии
ДТПА, ЭДТА и НТА

Комплексон	α_{Am-Eu}	
	25°C	70°C
ДТПА	2,14	1,88
ЭДТА	1,40	0,91
НТА	0,93	0,97

Таким образом, диэтиленetriаминпентауксусная кислота является единственным приемлемым комплексоном для разделения америция с европием и гадолинием.

Удерживающий ион является одним из важнейших составляющих хроматографической системы. Однако имеющиеся в литературе сведения относительно влияния различных удерживающих ионов на процесс хроматографического разделения не систематизированы и носят, в основном, качественный характер. В связи с этим в данной работе изучались основные закономерности разделения РЗЭ при использовании различных удерживающих ионов.

Ион цинка Zn^{2+} является одним из наиболее часто применяемых удерживающих ионов. Практически все комплексонаты цинка хорошо растворимы. При проведении процессов хроматографического разделения РЗЭ и ТПЭ на сульфокатионитах элюентами, содержащими комплексоны, цинк обладает меньшим сродством к смоле, чем РЗЭ и большинство ТПЭ. Однако применение цветных металлов в качестве удерживающих ионов требует две дополнительные технологические операции, а именно: перевод разделительных колонн в форму удерживающего иона азотнокислыми растворами солей цветных металлов концентрации 0,2-0,5 моль/л, и промывку сорбционных колонн разбавленными растворами (0,025-0,05 моль/л) этих же солей с целью удаления из катионита ионов водорода. Диэтиленetriаминпентауксусная кислота достаточно хорошо растворима, поэтому при использовании элюентов на ее основе в качестве удерживающих ионов применяли и ионы водорода H^+ и ионы цинка Zn^{2+} . В качестве элементов, моделирующих поведение макроколичеств америция, использовали гольмий и эрбий. Результаты разделения гольмия и европия на одной колонне растворами ДТПА на катионите КУ-2 в H^+ - и Zn^{2+} -формах приведены в таблице 3.

Таблица 3

Состав водной фазы и ВЭТТ при разделении гольмия и европия на одной колонне растворами ДТПА и ДТПА с добавками цитрата на катионите в водородной и цинковой формах

Состав элюента		Уд. ион	Состав элюата				Относит. содержание в жидкой фазе, %		Ско- рость движе- ния полосы РЗЭ, см/час	$\left(\frac{BЭТТ}{\lg \alpha} \right)$ см
ДТПА, моль/л	Cit, моль/л		pH		C _{РЗЭ} , моль/л ·10 ²					
			Ho	Eu	Ho	Eu	Ho	Eu		
0,025	-	H ⁺	2,33	2,39	1,51	1,55	59,4	59,2	11,8	5,7
		Zn ²⁺	2,03	2,19	1,82	1,46	67,5	62,8	-	3,0
0,05	-	H ⁺	2,05	2,06	3,4	3,3	-	-	17	10,6
		Zn ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	5,3
0,025	0,01	H ⁺	2,42	2,44	2,26	2,20	62,6	60,9	15,3	3,0
0,025	0,025	H ⁺	3,41	3,49	3,13	3,10	61,2	61,0	18,0	6,0
0,025	0,01	Zn ²⁺	2,29	2,31	2,28	2,25	63,2	62,3	-	4,0

Как следует из приведенных данных, при использовании катионита в Zn²⁺-форме ВЭТТ в два раза ниже, чем на катионите в H⁺-форме для разных концентраций ДТПА. Эту зависимость можно объяснить с помощью изотерм ионного обмена вытесняемых компонентов с вытеснителем (рис. 1).

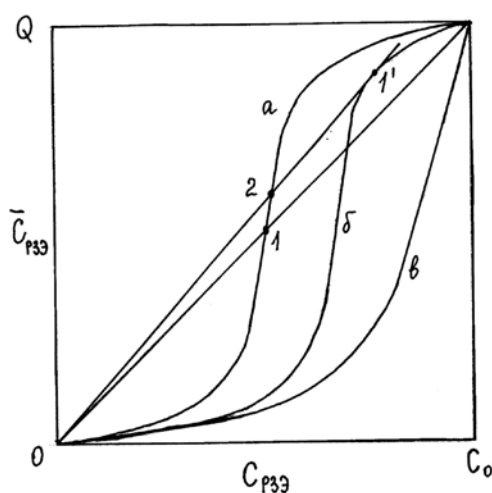


Рис. 1 Изотермы ионного обмена: а) РЗЭ- Na, б) Zn-Na, в) Cu, H-Na

$C_{РЗЭ}$ – концентрация РЗЭ в растворе, моль/л; $\overline{C_{РЗЭ}}$ – концентрация РЗЭ в смоле, г-экв/л; C_o – исходная концентрация вытеснителя в элюенте, моль/л; Q – емкость смолы, г-экв/л.

В литературе показано, что в случае вогнутой изотермы удерживающего иона с вытеснителем (в), концентрация РЗЭ в обеих фазах определяется точкой пересечения «1» изотермы РЗЭ-Na (а) с диагональю изотермы. В случае S-образной изотермы удерживающего иона с вытеснителем (б) концентрация РЗЭ определяется точкой пересечения «2» изотермы РЗЭ-Na с касательной к изотерме удерживающего иона с вытеснителем – точка «1'». Проникающие в зону РЗЭ ионы натрия, являясь конкурирующими ионами, замедляют процессы ионного обмена РЗЭ тем в большей степени, чем больше вытеснителя проникает в зону разделяемых элементов.

Как следует из данных табл. 3 и рис. 1, при разделении No и Eu на катионите КУ-2 в Zn^{2+} -форме, в элюатах наблюдаются большие концентрации РЗЭ в обеих фазах и, соответственно, меньшие концентрации натрия, что и приводит к более эффективному разделению.

Однако при S-образной изотерме ионного обмена Zn-Na, передний фронт зоны вытеснителя будет иметь нижнюю размывающуюся часть, проникающую в зону удерживающего иона в виде постоянно увеличивающегося «языка» (рис. 2, 3). Чтобы определить влияние вытеснителя, проскакивающего через зону РЗЭ в зону удерживающего иона, на эффективность разделения, были проведены эксперименты по разделению РЗЭ с использованием двух разделительных колонн при различных режимах элюирования на катионите КУ-2 в Zn^{2+} -форме. При непрерывном режиме элюирования подачу элюента осуществляли непосредственно через обе разделительные колонны. При последовательном режиме – через первую разделительную колонну проводили сброс удерживающего иона вместе с проникающим в его зону вытеснителем до подхода переднего фронта РЗЭ к выходу колонны и только после этого проводили подключение второй колонны. Полученные результаты приведены на рис. 2, 3 и в табл. 4.

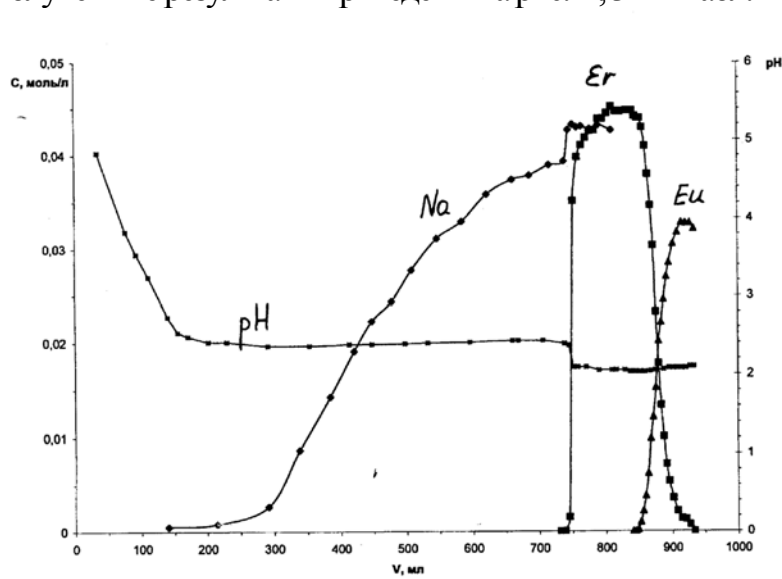


Рис. 2. Разделение Er и Eu раствором 0,05 моль/л ДТПА на катионите КУ-2 в Zn^{2+} -форме при непрерывном режиме элюирования.

Как следует из приведенных данных, накопление конкурирующего иона – натрия в хроматографической системе, которое имеет место при непрерывном режиме элюирования, приводит к ухудшению эффективности разделения.

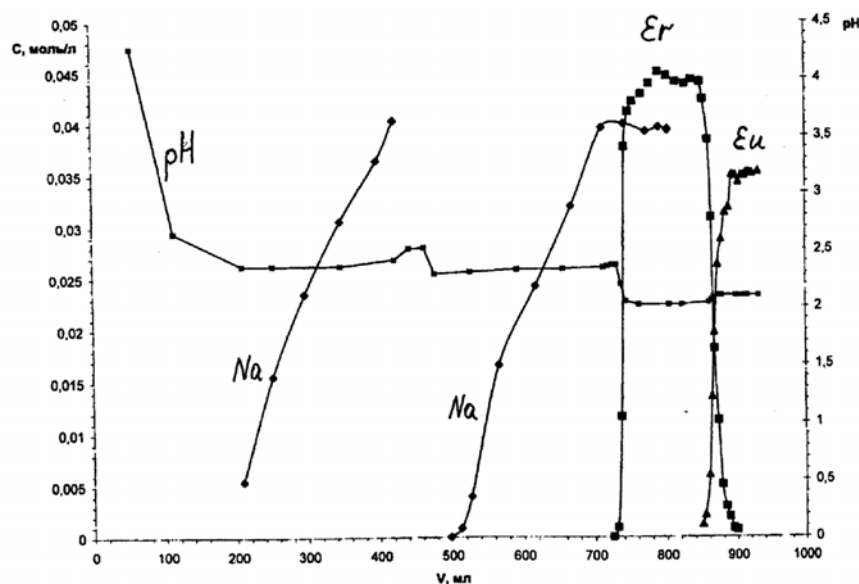


Рис. 3. Разделение Er и Eu раствором 0,05 моль/л ДТПА на катионите КУ-2 в Zn^{2+} -форме при последовательном режиме элюирования.

Таблица 4

Влияние режима элюирования на эффективность разделения РЗЭ

Состав элюента	Разделяемые элементы	Режим элюирования	$\left(\frac{BЭТТ}{\lg \alpha} \right)_{инт.}$ см.
0,05 моль/л ДТПА	Er-Eu ($\alpha_{Eu-Er}=2,2$)	непрерывный	6,6
		последова- тельный	4,4
0,1 моль/л НТА	Y-Sm ($\alpha_{Sm-Y}=1,73$)	непрерывный	8,0
		последова- тельный	3,7

В реальных технологических процессах хроматографическая система содержит 5-7 хроматографических колонн. Заблаговременное подключение последующих колонн, когда передний фронт выделяемого компонента находится за 5-7 см до выхода из колонны,

будет приводить к накоплению конкурирующего иона, возрастающему пропорционально отношению сечений колонн S_n/S_{n+1} . Проведение процессов в режиме последовательного элюирования создает опасность сброса целевых компонентов, в данном случае америция-241, который вымывается первым. Поэтому для элюентов на основе ДТПА при использовании системы колонн с последовательно уменьшающимся диаметром преимущества цинка, как удерживающего иона, нивелируются, и более целесообразно проводить разделение с использованием катионита в водородной форме или форме ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , в зону которых вытеснитель не проникает.

В литературе было показано, что равновесие сорбции для систем Nd-Pr-ЭДТА достигается быстрее в присутствии добавок солей лимонной кислоты, чем в растворе одного комплексона. Поэтому в настоящей работе исследовали влияние добавок лимонной кислоты к элюентам на основе ДТПА.

Составы элюентов и данные опытов приведены в табл. 3. Как следует из приведенных данных, с увеличением концентрации цитрата в элюенте возрастает скорость движения полосы РЗЭ, наблюдается рост значений рН в элюатах, увеличиваются концентрации РЗЭ. При использовании ДТПА с концентрацией 0,025 моль/л величина заполнения обеих фаз ионами РЗЭ проходит через максимум при концентрации цитрата в элюенте 0,01 моль/л. Данный максимум соответствует минимуму значения $BЭТТ/lga$. При использовании катионита в Zn^{2+} -форме присутствие лимонной кислоты в растворе ДТПА, наоборот, уменьшает заполнение обеих фаз ионами РЗЭ и, как следствие, наблюдается даже некоторое увеличение $BЭТТ/lga$. При увеличении содержания цитрата в растворе до 0,025 моль/л концентрация РЗЭ в фильтрате существенно выше концентрации ДТПА, что свидетельствует об участии лимонной кислоты в комплексообразовании. При этом концентрации РЗЭ близки к их концентрациям при использовании 0,05 моль/л ДТПА при существенно лучшей кинетике, что позволяет экономить дорогостоящий комплексон. Механизм действия буферных добавок, по всей видимости, сводится к тому, что кислоты, обладающие слабыми комплексообразующими свойствами по сравнению с основным комплексом, могут образовывать с последним непрочные короткоживущие комплексы, что обеспечивает наилучшие условия обмена между катионитом и жидкой фазой.

Проведенные лабораторные исследования позволили перейти к разработке технологических процессов выделения америция из реальных растворов ПО «Маяк».

Глава 5. Выделение америция-241 из растворов химико-металлургического производства.

Исходным сырьем для получения америция-241 служили жидкие отходы химико-металлургического производства. Растворы содержали щелочные элементы (Na, K),

щелочно-земельные элементы (Mg, Ca, Sr, Ba), Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn, Cd, Pb, РЗЭ и др. К получаемому препарату – диоксиду америция-241 предъявлялись высокие требования по очистке от элементов – поглотителей нейтронов: бора, кадмия, гадолиния. Весовое содержание этих элементов в готовом препарате не должно было превышать 0,3%. Весовое содержание америция-241 в препарате диоксида должно было быть не менее 82,8% (94% по элементу).

Опытные циклы по выделению америция проводили на установке БИ-14. Установка состояла из восьми хроматографических колонн, изготовленных из нержавеющей стали. Первые четыре колонн имели высоту 50 см, диаметр 16 см, 16 см, 16 см, 8 см. Высота остальных колонн - 60 см, диаметр 3,6 см; 2,5 см; 1,8 см; 1,1 см.

Однако при проведении опытных работ выяснилось, что:

1. Выделенный америций не соответствовал требованиям по общему содержанию примесей. Дополнительный спектральный анализ позволил установить, что в состав примесей входили тяжелые РЗЭ, которые с помощью растворов ДТПА недостаточно полно отделяются от америция.
2. При наличии в составе исходных растворов кадмия и больших количеств свинца (40:1) не всегда достигалась полная очистка америция от этих элементов.

По этой причине при выделении америция, кроме основного хроматографического процесса, были использованы две дополнительные операции - сульфидное осаждение свинца и кадмия и экстракционная очистка америция от тяжелых РЗЭ. Учитывая то, что при работе с большими количествами радиоактивных веществ в горячих камерах и боксах каждая дополнительная операция существенно осложняет процесс, неизбежно повышает затраты, приводит к переоблучению персонала, следующим этапом лабораторных исследований была разработка способа выделения америция-241, основанного только на хроматографической схеме.

Из литературных данных следует, что отделение америция от тяжелых РЗЭ должно осуществляться при использовании в качестве элюентов растворов НТА. Коэффициент разделения америция и наиболее близких к нему диспрозия и тербия составляет 1,5. На рис. 4 представлены результаты по разделению европия (америция) и тяжелых РЗЭ раствором 0,07 моль/л НТА. Европий являлся элементом, моделирующим поведение макроколичеств америция. Как видно из приведенных данных, наблюдается удовлетворительное разделение этих элементов с резкой границей разделяемых компонентов в зоне смешивания. Аналогичные результаты получены и при использовании раствора 0,1 моль/л НТА.

В присутствии ДТПА цветные металлы образуют более прочные, чем РЗЭ, протонированные комплексы и менее прочные простые комплексы состава 1:1. Поэтому, как показано в табл. 5, при низких значениях рН элюатов цветные металлы обладают меньшим сродством к сорбенту и вымываются перед зоной РЗЭ и ТПЭ.

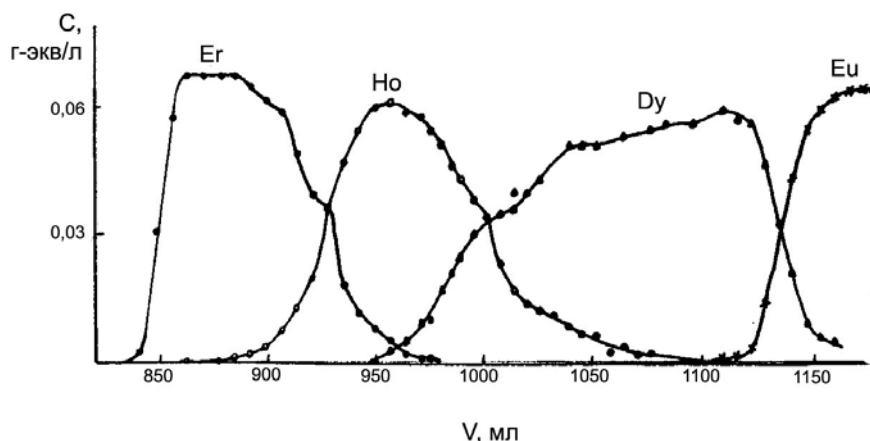


Рис. 4. Кривые элюирования тяжелых РЗЭ и европия (амерция) 0,07 моль/л раствором НГА.

Таблица 5

Влияние состава элюента на изменение коэффициента разделения РЗЭ и амерция с кадмием

Элемент	Критериальный коэффициент разделения	Состав элюента		
		0,025 моль/л ДТПА	0,025 моль/л ДТПА + 0,0032 моль/л Cit	0,025 моль/л ДТПА + 0,025 моль/л Cit
Ho	$\alpha(0)$	2,83	0,39	0,0248
	$\alpha(\max)$	8,11	7,17	0,0633
	Тип изотермы	Выпуклая	S-образная	Вогнутая
Am	$\alpha(0)$	3,55	0,44	0,0258
	$\alpha(\max)$	10,39	8,97	0,069
	Тип изотермы	Выпуклая	S-образная	Вогнутая
Nd	$\alpha(0)$	-	-	0,34
	$\alpha(\max)$	-	-	0,44
	Тип изотермы	-	-	Вогнутая

Не удастся получить эффективное разделение РЗЭ и амерция с кадмием и свинцом при использовании в качестве элюента раствора 0,025 моль/л ДТПА. Как показано на рис. 5, 6, наблюдается значительное размывание фронтов разделяемых элементов, что снижает выход кондиционного продукта.

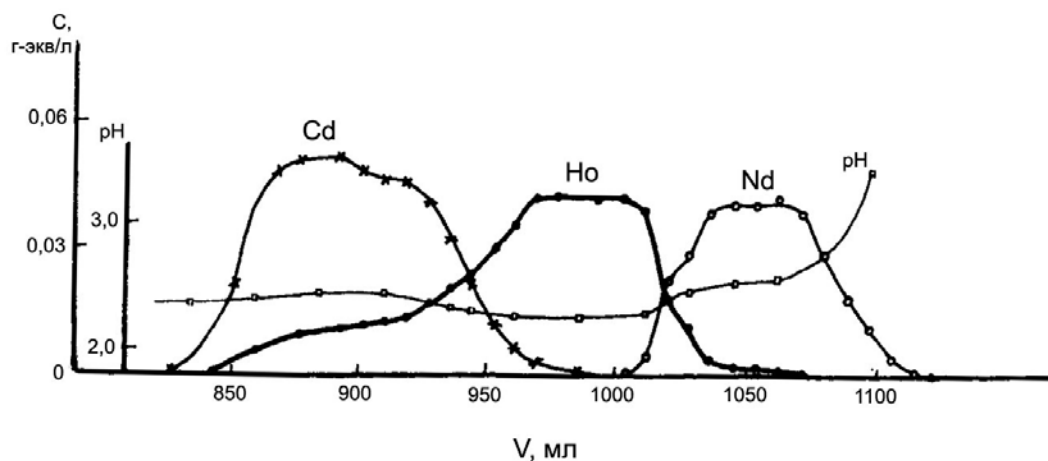


Рис. 5. Кривые элюирования кадмия, гольмия (америция) и неодима 0,025 моль/л раствором ДТПА на катионите КУ-2 в водородной форме.

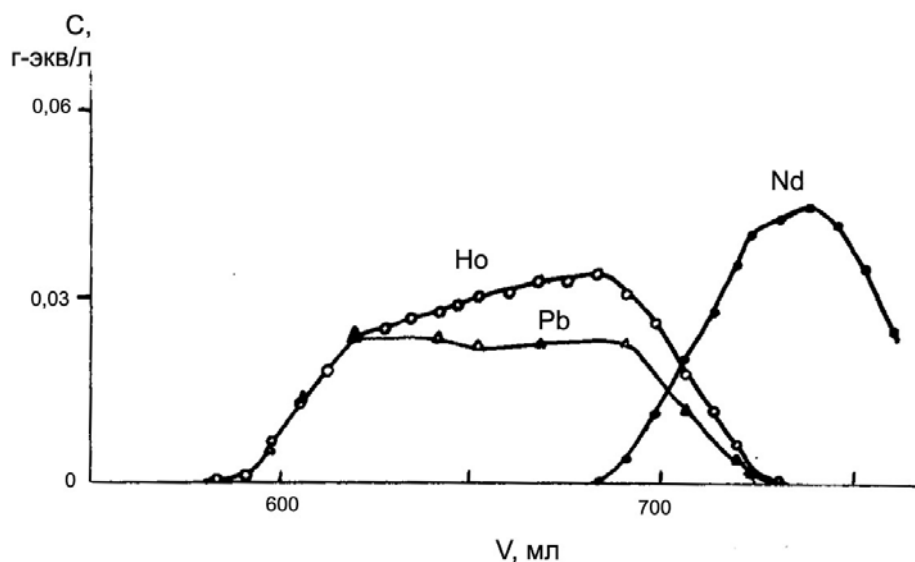


Рис. 6. Кривые элюирования свинца, гольмия (америция) и неодима 0,025 моль/л раствором ДТПА на катионите КУ-2 в цинковой форме.

При введении в элюент солей лимонной кислоты увеличивается значение pH элюатов и, следовательно, уменьшается доля протонированных комплексов, что приводит к изменению порядка элюирования свинца и кадмия (табл. 5). Зоны вымывания этих элементов смещаются в сторону легких РЗЭ. Однако вследствие S-образных изотерм Am, РЗЭ - Cd, Pb происходит проникновение цветных металлов в зоны америция и РЗЭ (рис. 7, 8).

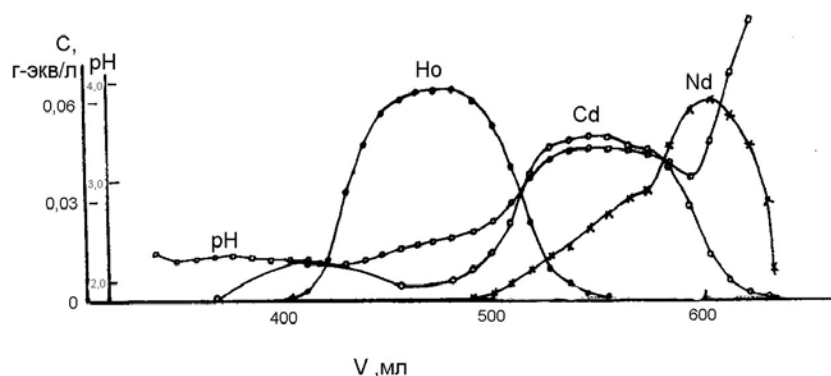


Рис. 7. Кривые элюирования гольмия (амерция), кадмия и неодима 0,025 моль/л раствором ДТПА и 0,01 моль/л раствором цитрата натрия на катионите КУ-2 в водородной форме.

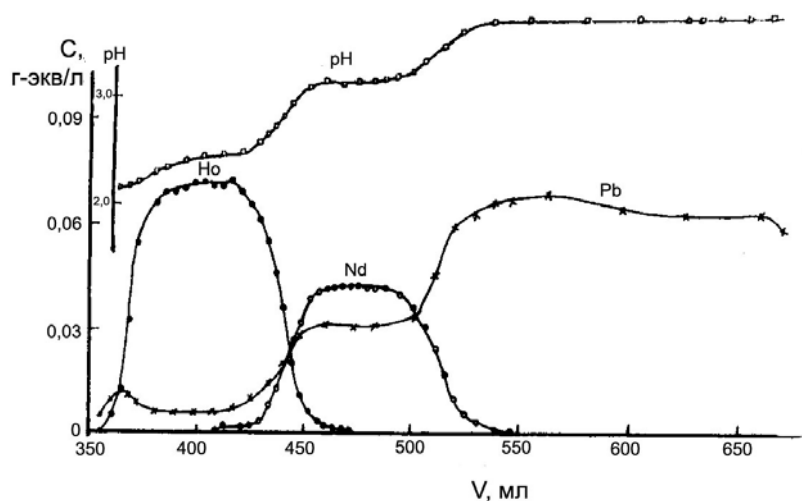


Рис. 8. Кривые элюирования гольмия (амерция), неодима и свинца 0,025 моль/л раствором ДТПА и 0,01 моль/л раствором цитрата натрия на катионите КУ-2 в водородной форме.

При введении в элюент 0,025 моль/л цитрата происходит полное обращение селективности. Изотерма ионного обмена РЗЭ и Am с Cd и Pb становится вогнутой. При этом происходит полное отделение свинца и кадмия не только от амерция, но и от европия, самария, неодима. Кадмий и свинец, как показано на рис. 9 и рис. 10, вымываются за неодимом.

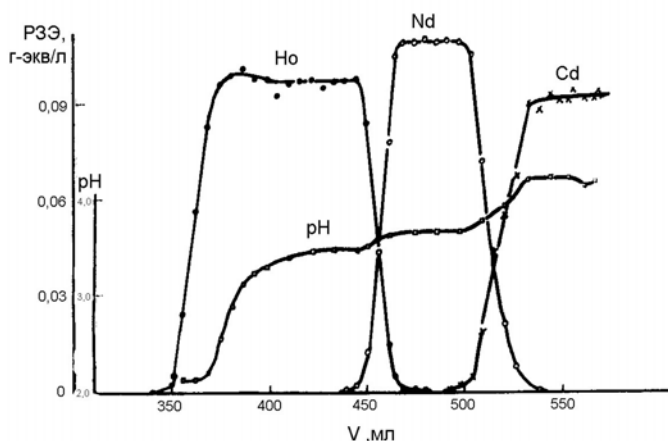


Рис. 9. Кривые элюирования гольмия (амерция) и неодима и кадмия 0,025 моль/л раствором ДТПА, содержащим 0,025 моль/л цитрата натрия, на катионите КУ-2 в водородной форме.

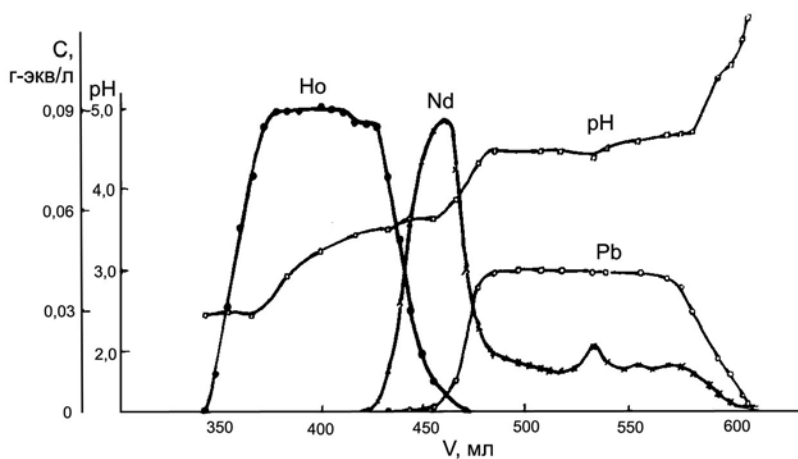


Рис. 10. Кривые элюирования гольмия (амерция), неодима и свинца 0,025 моль/л раствором ДТПА, содержащим 0,025 моль/л цитрата натрия на катионите КУ-2 в водородной форме.

Проведенные исследования показали, что использование в качестве элюента 0,07-0,1 моль/л раствора НТА позволяет осуществить разделение тяжелых РЗЭ и амерция. С помощью 0,025 моль/л раствора ДТПА, содержащего 0,025 моль/л цитрата, возможно полное отделение от амерция свинца и кадмия при сохранении эффективности отделения европия, гадолиния и легких РЗЭ.

Совместное применение элюентов, содержащих НТА, и элюентов, содержащих ДТПА, а также ДТПА с добавками солей лимонной кислоты, в различных технологических вариантах позволяет решить задачу выделения высокочистого амерция в рамках хроматографического процесса без проведения дополнительных операций экстракционной очистки и сульфидного осаждения.

Проведенные исследования позволили усовершенствовать процесс выделения америция-241. Для окончательной отработки технологического процесса было проведено два хроматографических цикла по выделению америция. В первом цикле отношение америция к общей сумме примесей составляло 1:3,5 по массе, во втором - 1:67.

Выделение америция проводили в режиме последовательного элюирования в рамках двухстадийного процесса. Первоначально проводили очистку америция от большинства примесей, включая, легкие РЗЭ, Gd, Pb, Cd, ЩЗЭ и т.п. с помощью элюента, содержащего 0,025 моль/л ДТПА и 0,015 моль/л цитрата аммония. На второй стадии с помощью раствора 0,073 моль/л НТА вели окончательную очистку америция от тяжелых РЗЭ.

Результаты выделения америция после элюирования раствором, содержащим 0,025 моль/л ДТПА и 0,015 моль/л цитрата аммония приведены на рис. 11. Фракции америция, не содержащие гадолиния, подкисляли до 0,3 моль/л по HNO_3 и использовали в качестве исходного раствора второй стадии I цикла.

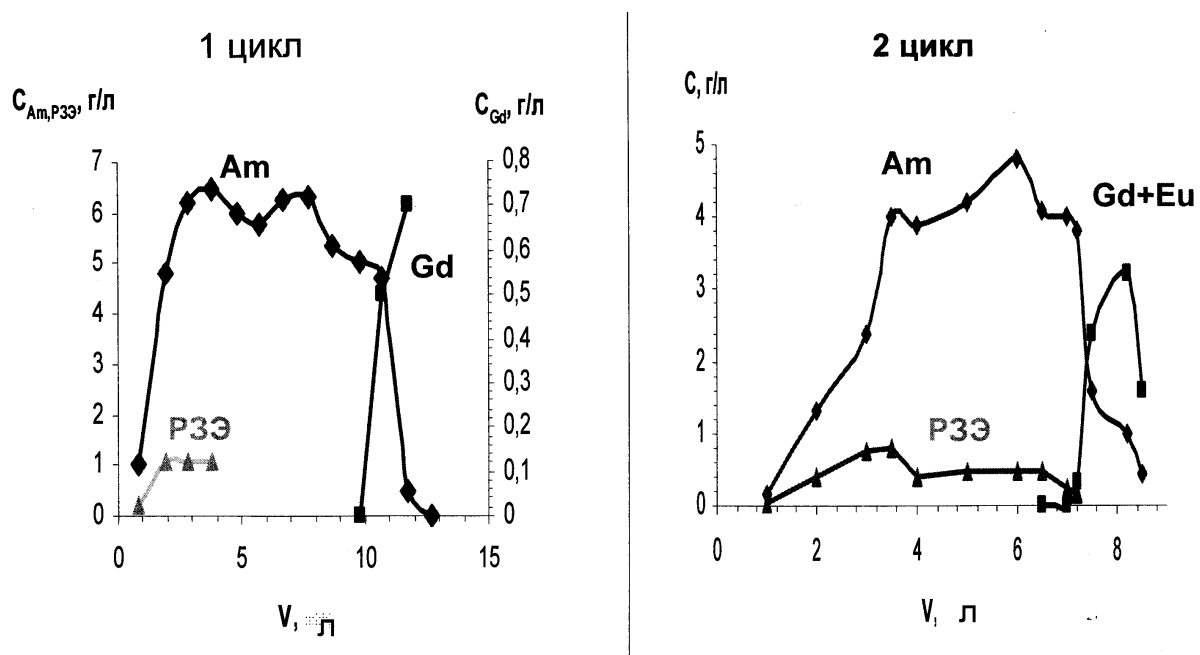


Рис. 11. Элюирование америция на первой стадии (0,025 моль/л ДТПА+ 0,015 моль/л цитрата аммония)

Результаты выделения америция после элюирования раствором 0,073 моль/л НТА приведены на ри.12. Фракции, содержащие кондиционный америций, объединялись, проводилось оксалатное осаждение и прокаливание оксалата.

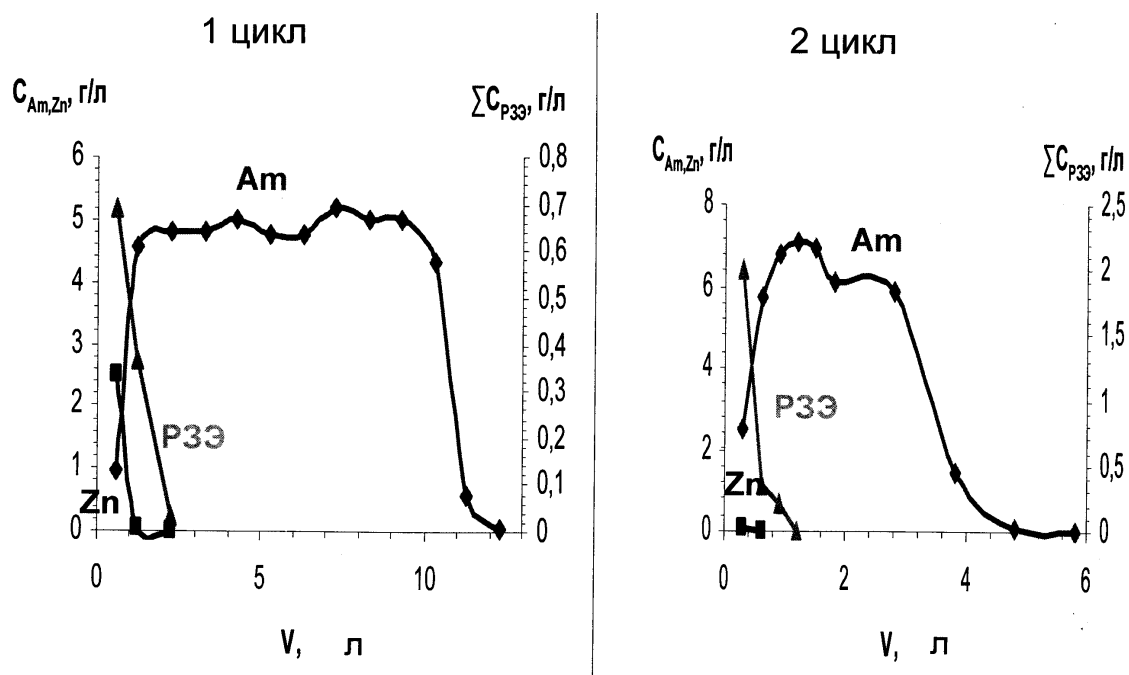


Рис. 12. Элюирование америция на второй стадии (0,073 моль/л НТА).

В результате работы в первом цикле было выделено 55,02 г препарата диоксида, содержащего 88,7% америция. Во втором цикле аналогичным способом было выделено 18,58 г препарата AmO_2 , содержащего 84,4% америция. Характеристики готовых препаратов америция приведены в таблице 6.

Таблица 6

Характеристики препарата диоксида америция

	Масса AmO_2 (Am), г	Содержание Am в препарате диоксиде, (хим. чист.) %	Содержание примесей, % (от массы америция)			
			плутоний-239	бор	кадмий	гадолиний
Получено (1 цикл)	55,02 (48,8)	88,7* (>99)	-	0,03	0,03	0,1
Получено (2 цикл)	18,58 (15,7)	84,4 (95,6)	0,23	0,03	0,03	0,03
Требования ТУ	-	не менее 82,8	-	$\leq 0,3$	$\leq 0,3$	$\leq 0,3$

*-теоретическое содержание – 88,28 %.

Результаты, полученные при переработке растворов, свидетельствуют о надежности и эффективности разработанной технологической схемы. Полученные препараты

америция полностью удовлетворяли предъявляемым требованиям. Содержание лимитированных примесей (Gd, Cd, В) было менее пределов чувствительности применяемых методов анализа.

Таким образом, усовершенствования, внесенные в процесс выделения америция, дали существенный положительный эффект. На первой стадии хроматографических циклов при использовании элюента, содержащего 0,025 моль/л ДТПА и 0,015 моль/л цитрата аммония, происходила эффективная очистка америция от легких РЗЭ и гадолиния, с резкой границей между зонами америция и гадолиния, концентрация которого в соседних фракциях различалась более чем в 25 раз. Было достигнуто полное отделение америция от свинца и кадмия. На второй стадии также эффективно происходила окончательная очистка америция от тяжелых РЗЭ. Чистота америция в готовом препарате при переработке основного концентрата превысила 99%, выход америция составил 72%. При переработке более сложных по составу растворов второго цикла 80% америция было выделено с чистотой 96%.

В дальнейшем усовершенствованная двухстадийная схема выделения америция успешно использовалась при переработке отходов химико-металлургического производства. Всего из данных растворов было выделено около 1кг изотопночистого америция-241.

Глава 6. Выделение америция-241 из растворов после переработки выдержанного плутония «ВФ»

Еще одним источником получения изотопночистого америция-241 являлись растворы после переработки выдержанного плутония «ВФ», с высоким содержанием плутония-241, при β -распаде которого образуется америций-241. Исходные растворы содержали америций, плутоний и церий в весовом соотношении 1:(0,05-0,2):(0,5-3), соответственно, а также железо, хром, никель, кальций, магний и др. в широком интервале концентраций. В целом состав растворов близок к составу аналогичных растворов, приведенных в литературе. Принципиальным отличием растворов после переработки выдержанного плутония являлось присутствие церия. Содержание америция-241 в готовом препарате – диоксиде должно было составлять не менее 82,0%.

На установке БИ-14 было проведено пять хроматографических циклов по выделению америция-241 из этих растворов.

Процессы разделения проводили на катионите КУ-2 в водородной и никелевой форме. В качестве элюентов использовали растворы ДТПА 0,05-0,06 моль/л, а также растворы 0,025 моль/л ДТПА, содержащие 0,024 моль/л цитрата аммония.

Полученные результаты приведены в табл. 7.

Таблица 7

Характеристика готового препарата америция на установке БИ-14

Состав элюента	Уд. ион	Конц. Am в элюате, г/л	Конц. Al, Fe, Cr, мг/л	Сод-е Am в передн. хвост. фракц. %	Сод-е Am в задн. хвост. фракц. %	Характеристика готового препарата	
						Масса, г AmO ₂ (Am)	Сод-е Am в препарате, % (хим. чистота Am)
0,025 моль/л ДТПА + 0,024 моль/л Cit	Ni	5,5-5,6	-	19,1	0,5	36,05 (31,72)	88 (99,7)
	H	6-7	230-360	0	6,7	29,06 (24,3)	83,6 (94,7)
		5,6-7,2	-	-	3,9	27,7 (22,9)	82,5 (93,5)
		4,3-5	300-500	-	8,1	50,83 (43,0)	85 (96,3)
0,05-0,06 моль/л ДТПА	H	8,1-8,6	80-110	-	9,3	36,5 (32,1)	88 (99,7)

При проведении пяти циклов хроматографического передела растворов после переработки выдержанного плутония «ВФ» на установке БИ-14 было выделено свыше 160 г изотопнечистого америция-241 с содержанием америция в диоксиде от 82,5 до 88 % (от 93,5 до 99,7 % по химической чистоте). Во всех случаях готовый препарат соответствовал предъявляемым требованиям – содержанию америция в диоксиде не ниже 82%.

Введение в элюент на основе ДТПА добавок лимонной кислоты, по всей видимости, приводит к уменьшению коэффициента разделения Am-Ni и увеличению объема смешанной зоны, количество америция в которой достигало 19,1 % от исходного.

Кроме того, в зоне америция вымываются железо и хром с общей концентрацией до 500 мг/л. Это приводило к тому, что, во-первых, на 2-3 г/л снижалась концентрация америция на выходе колонны. Во-вторых, при отсутствии в процессе оксалатного осаждения дополнительной операции – промывки оксалата америция разбавленным раствором щавелевой кислоты – происходило некоторое увеличение содержания примесей железа и хрома в готовом препарате америция. Однако главным преимуществом применения элюента, содержащего 0,025 моль/л ДТПА и 0,024 моль/л цитрата аммония является минимальный объем зоны смешивания америция с основным примесным элементом – церием.

При использовании элюента 0,06 моль/л ДТПА америций вымывался с концентрацией до 8,6 г/л вследствие незначительного содержания железа и хрома в полосе америция. Однако при этом увеличивается объем зоны смешивания америция и церия. При отсутствии церия в исходном растворе (например, замене церия, как катализатора растворения диоксида плутония, на америций) более целесообразным является проведение хроматографических процессов с использованием 0,05-0,06 моль/л ДТПА на катионите в водородной или никелевой форме.

Впоследствии для выделения америция из растворов после переработки выдержанного плутония была создана новая установка 45-14, в которой были совмещены узел по переработке диоксида плутония и хроматографический узел очистки америция. Хроматографическая установка состояла из семи колонн, изготовленных из нержавеющей стали, высотой 100 см, диаметром 8,1; 8,1; 5,1; 3,7; 1,9; 1,2; 0,8 см.

Для окончательной проверки разработанного способа выделения америция из растворов после переработки плутония «ВФ» на установке 45-14 были проведены два опытных цикла. Разделение проводили на катионите в водородной форме. В качестве элюента использовали раствор, содержащий 0,025 моль/л ДТПА и 0,024 моль/л цитрата аммония. Кривые элюирования америция представлены – на рис. 13 и 14.

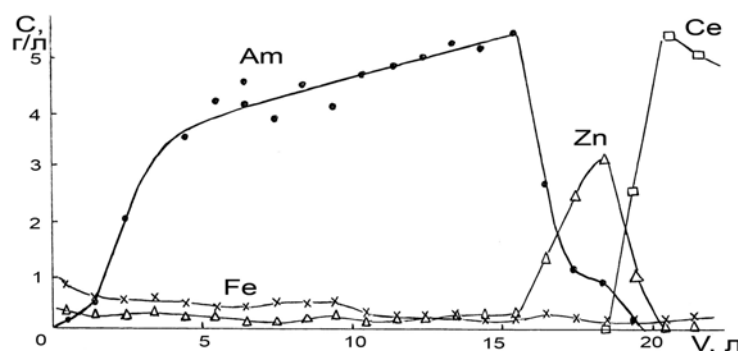


Рис. 13. Кривая элюирования америция (цикл 1).

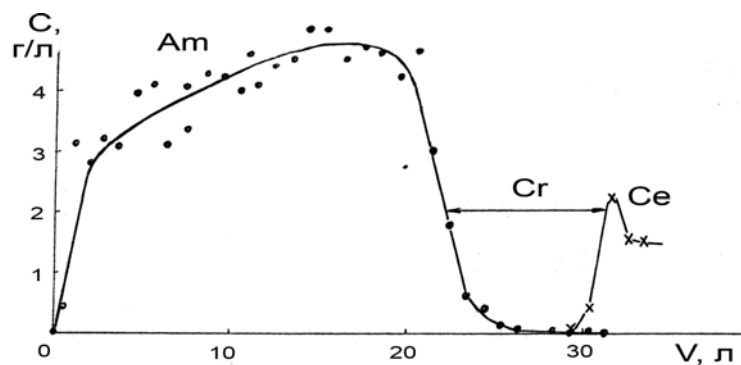


Рис. 14. Кривая элюирования америция (цикл 2).

В результате проведения двух опытных циклов на установке 45-14 было выделено в виде диоксида около 170 г америция, полностью отвечающего требованиям, предъявляемым к готовому препарату.

Если при проведении работ на установке Би-14 наблюдалось в отдельных случаях уменьшение зоны смешивания америция и церия, то на более совершенной установке 45-14 имело место полное разделение америция и церия, в 1 цикле за счет расположения между зонами этих элементов зоны цинка, во 2 цикле – зоны хрома. Таким образом, примесные элементы, присутствующие в исходном растворе, выступали в качестве разделяющих ионов между америцием и церием, увеличивая чистоту и выход америция. Выход америция составил 99% от взятого на разделение. При этом примесные элементы полностью сбрасывались при оксалатном осаждении америция. В первом цикле было выделено 70,8 г америция с содержанием в диоксиде 87% (98,6% по химической чистоте). Во втором цикле из основных фракций было выделено 90 г америция с содержанием в диоксиде 87,6% (99,2% по химической чистоте), из хвостовых фракций – 8 г америция с содержанием в диоксиде 87,4% (99%).

В дальнейшем при получении высокочистого америция-241 из растворов подобного состава применялся метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии с использованием элюентов, содержащих 0,025 моль/л ДТПА и 0,024 моль/л цитрата аммония. Из растворов после переработки выдержанного плутония «ВФ» с помощью данного метода было выделено свыше 10 кг изотопночистого америция-241.

Основные результаты и выводы

1. Изучены особенности разделения америция и РЗЭ при использовании различных удерживающих ионов. Установлено, что в случае проникновения иона-вытеснителя в зону удерживающего иона происходит накопление конкурирующего иона-вытеснителя в хроматографической системе, что приводит к ухудшению эффективности разделения америция и РЗЭ.
2. Исследовано влияние добавок в элюент солей лимонной кислоты на разделение америция и РЗЭ. Установлено, что при разделении америция и РЗЭ на катионите в водородной форме для элюента 0,025 моль/л ДТПА, содержащего 0,01 моль/л солей лимонной кислоты, наблюдается минимальное значение ВЭТТ, которое соответствует максимальному относительному содержанию разделяемых элементов в обеих фазах.
3. При введении в элюент на основе ДТПА солей лимонной кислоты наблюдается изменение порядка вымывания свинца и кадмия, зоны которых смещаются в сторону легких РЗЭ. При концентрации лимонной кислоты в элюенте свыше 0,015 моль/л происходит полное отделение америция от свинца и кадмия.
4. Разработан способ выделения америция из отходов химико-металлургического производства с помощью последовательного применения элюентов на основе ДТПА с

добавками солей лимонной кислоты (для очистки америция от легких РЗЭ, европия, гадолиния, свинца, кадмия и других примесей) и НТА (для очистки америция от тяжелых РЗЭ).

5. Разработан способ получения высокочистого америция из растворов после переработки выдержанного плутония «ВФ» с помощью элюента 0,025 моль/л ДТПА, содержащего 0,024 моль/л цитрата аммония. Установлено, что некоторые примесные элементы (хром, алюминий, цинк) являются разделяющими ионами для америция и церия, что позволило получить кондиционный америций с выходом свыше 99%.

6. Разработанные способы были использованы для промышленного выделения высокочистого америция-241 на ПО «Маяк».

Основные результаты опубликованы:

1. Радевич В.С., Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Назаров П.П., Чмутов К.В.. Влияние вида удерживающего иона на эффективность разделения редкоземельных элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии. // Журнал физ.химии, 1977г. Т.51, № 7. С.1756-1759.
2. Радевич В.С., Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Назаров П.П., Чмутов К.В.. Влияние лимонной кислоты на разделение редкоземельных элементов диэтиленetriаминпентауксусной и нитрилотриуксусной кислотами методом вытеснительной хроматографии. // Журнал физ.химии, 1976 г. Т.50, № 7. С.1870-1871.
3. Чмутов К.В, Назаров П.П., Чувелева Э.А., Харитонов О.В.. Разделение трансплутониевых элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии. // Радиохимия, 1977 г. Т.19, № 4. С.431-435.
4. Фирсова Л.А., Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Назаров П.П. Коэффициенты разделения некоторых ТПЭ и РЗЭ в присутствии различных комплексонов. // Радиохимия, 1988 г. Т.30, № 4. С.495-499.
5. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Гелис В.М., Фирсова Л.А. Получение граммовых количеств америция методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии. II. Выделение изотопночистого ^{241}Am из растворов после переработки выдержанного плутония. // Радиохимия, 1998 г. Т.40, № 2. С.125-127.
6. Чувелева Э.А., Фирсова Л.А., Харитонов О.В. Влияние примесей хрома и алюминия на поведение америция и РЗЭ при их разделении хроматографическим методом. // Радиохимия, 1998 г. Т.40, № 2. С.136-139.
7. Гелис В.М., Чувелева Э.А., Маслова Г.Б., Фирсова Л.А., Милютин В.В., Харитонов О.В., Кудрявцева С.П., Козлитин Е.А. Современные сорбционно-хроматографические методы извлечения радионуклидов. // В кн. Современные проблемы физической химии. – М.: Издательский дом «Граница», 2005 С.633-650.

8. Назаров П.П., Чувелева Э.А., Харитонов О.В. и сотрудники хим.комбината «Маяк». Выделение изотопночистого америция-241 из растворов после переработки выдержанного плутония «ВФ»// ОТЧЕТ ИФХАН СССР и ПО «Маяк», № гос. регистрации Х35896. Москва-Челябинск.1986 г.
9. Назаров П.П., Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А. Пешков А.С., Козлитин Е.А. и сотр. хим.комбината «Маяк». Выделение изотопночистого америция-241 из растворов после переработки выдержанного плутония «ВФ» методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии// ОТЧЕТ ИФХАН СССР и ПО«Маяк», № Гос.регистрации Х35896. Москва-Челябинск. 1987 г.
10. Назаров П.П., Чувелева Э.А. Харитонов О.В. и сотр. химкомбината «Маяк». Разработка целнохроматографической одноклличной технологии выделения америция-241 из растворов химико-металлургического производства// ОТЧЕТ ИФХАН СССР и ПО«Маяк», № гос. регистрации Х34295. Москва-Челябинск. 1978 г.
11. Назаров П.П., Чувелева Э.А., Харитонов О.В. Усовершенствование технологии выделения америция-241 из растворов химико-металлургического производства// Отчет ИФХ АН СССР. № гос. регистрации Х33396., Москва, 1979 г.
- 12.Чувелева Э.А, Харитонов О.В., Фирсова Л.А., А.С. Пешков. Влияние примесей хрома и алюминия на поведение америция и РЗЭ при их разделении методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии. //Отчет ИФХАН СССР. № гос. регистрации Х35896. М. 1988. 40с.
13. Назаров П.П., Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А.. Выделение и очистка трансплутониевых элементов методом ионообменной хроматографии. // Тезисы доклада. Вторая Всесоюзная конференция по химии трансплутониевых элементов. Димитровград.1983г. С.11-12
14. Назаров П.П., Чувелева Э.А., Маслова Г.Б., Харитонов О.В., Белов В.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Пешков А.С.. Научные основы и применение вытеснительной хроматографии для выделения и разделения лантаноидов и актиноидов сорбционными методами. // Тезисы доклада. VI Всесоюзная конференция «Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии». Воронеж. 1986 г. С.121.