

Выделение плутония при разделении РЗЭ и ТПЭ методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии

© Л. А. Фирсова*, О. В. Харитонов**

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4; e-mail: *Lubovfirsova@mail.ru, **ovxa@mail.ru

Поступила 02.04.2018, после доработки 16.05.2018, принята к публикации 16.05.2018

УДК 543.544

Изучено выделение Pu из смеси ТПЭ и РЗЭ с использованием метода вытеснительной комплексообразовательной хроматографии на катионите КУ-2. Для стабилизации Pu в трехвалентном состоянии сорбцию компонентов смеси из исходных растворов осуществляли в присутствии нитрата гидразина. Для перевода Pu в четырехвалентное состояние в раствор ДТПА, используемый в качестве элюента, вводили H₂O₂. Исследовано влияние температуры и концентрации H₂O₂ на хроматографическое выделение Pu. Найдены оптимальные условия отделения Pu от ТПЭ и РЗЭ.

Ключевые слова: вытеснительная комплексообразовательная хроматография, редкоземельные элементы, плутоний, америций, элюент, гидразин, пероксид водорода.

DOI: 10.1134/S0033831119020060

Проблема отделения Pu от ТПЭ и РЗЭ связана с постоянным присутствием его в тех или иных количествах в растворах после переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) [1].

В литературе описан ряд сорбционных способов отделения Pu от ТПЭ [2, 3]. При использовании сульфокатионитов сорбцию ведут в присутствии восстановителей, переводящих Pu в трехвалентное состояние, а элюирование – в присутствии окислителей, переводящих Pu в четырехвалентное состояние, раствором α -оксиизомасляной кислоты.

При выделении ТПЭ и РЗЭ методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) используют элюенты на основе диэтиленetriаминпентауксусной кислоты (ДТПА). В таблице приведены константы устойчивости комплексов Pu(III) и (IV), а также некоторых ТПЭ и РЗЭ с ДТПА [4–7]. Можно видеть, что константа устойчивости комплекса Pu(III) с ДТПА близка к константам устойчивости аналогичных комплексов легких РЗЭ, а константа устойчивости Pu(IV) на 6–7 порядков выше констант устойчивости комплексов ТПЭ с ДТПА.

При выделении ТПЭ и РЗЭ методом ВКХ было бы целесообразно без нарушения технологии разделения ТПЭ и РЗЭ одновременно выделить Pu с целью возврата его в голову процесса. В связи с этим необходимо найти оптимальные условия полного отделения Pu от ТПЭ и РЗЭ путем введения окислителя в элюенты на основе ДТПА.

Экспериментальная часть

Сорбцию исходной смеси разделяемых элементов проводили в присутствии нитрата гидразина

(0.02–0.04 моль/л). К раствору, содержащему разделяемые элементы и 0.4–0.5 моль/л HNO₃, добавляли необходимое количество нитрата гидразина и выдерживали этот раствор в течение суток. Затем проводили сорбцию на стеклянной колонке, заполненной монодисперсным сульфокатионитом КУ-2×8 МД зёрнения 115 мкм в водородной форме при комнатной температуре. По окончании сорбции колонку промывали дистиллированной водой, содержащей 0.001–0.002 моль/л гидразина. После промывки подсоединяли разделительную колонку, содержащую катионит КУ-2 в никелевой или водородной форме, и проводили элюирование. В качестве элюентов использовали растворы ДТПА, нейтрализованные аммиаком до pH 6.8–7.2 и содержащие различные количества H₂O₂, а также растворы ДТПА, содержащие лимонную кислоту (H₃Cit). Скорость элюирования 4 мл/(мин·см²) в расчете на поперечное сечение колонны. Температура комнатная или 70 ± 2°C.

Концентрацию No определяли спектрофотометрически, Се – с помощью метода радиоактивных индикаторов, Pu и Am – радиометрически по измерению α - и γ -активности.

Логарифмы констант устойчивости комплексов Pu(III) и (IV), а также некоторых ТПЭ и РЗЭ с ДТПА (H₅L)

Состав комплекса	lg β	Ссылка
Pu(III)L ²⁻	21.20	[4]
Pu(IV)L ⁻	29.38	[5]
AmL ²⁻	22.88	[6]
CmL ²⁻	23.0	[7]
HoL ²⁻	22.78	[7]
CeL ²⁻	20.33	[7]
PfL ²⁻	21.07	[7]

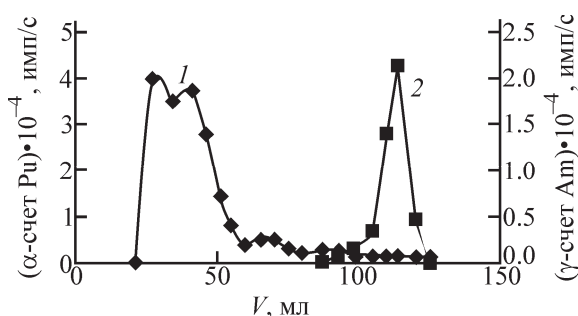


Рис. 1. Разделение Pu (1) и Am (2) на катионите в водородной форме при 70°C с помощью элюента ДТПА (0.05 моль/л).

В работе использовали изотопы ^{239}Pu (около 300 мкКи), ^{241}Am (около 1 мкКи) и ^{144}Ce .

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено разделение Pu и Am на катионите в водородной форме с помощью элюента ДТПА (0.05 моль/л). Плутоний, сорбированный на катионите в присутствии нитрата гидразина в виде катиона Pu^{3+} , при элюировании с помощью ДТПА начинает переходить в Pu(IV). Но процесс протекает не до конца. Поэтому Pu размывается по всей колонне и попадает во фракцию Am. Аналогичные результаты были получены и при использовании раствора 0.025 моль/л ДТПА, а также при разделении на катионите в никелевой форме.

В качестве окислителя использовали H_2O_2 , не образующий солей и не влияющий вследствие этого на ход chromatографического процесса. Уже при введении в элюент 0.1 моль/л H_2O_2 (рис. 2) происходит полное отделение Pu от Am. Однако из-за неполного перехода $\text{Pu(III)} \rightarrow \text{Pu(IV)}$ происходит размытие Pu по зоне удерживающего иона и вымывание его в большом объеме.

Увеличение концентрации H_2O_2 в элюенте до 0.9 моль/л (рис. 3) приводит к тому, что Pu в присутствии достаточного количества окислителя (H_2O_2) полностью переходит в четырехвалентное состояние и вымывается на передней границе зоны удерживающего иона в минимальном объеме. Однако при проведении процесса при 70°C наблюдается значительное газовыделение в колонке, связанное с разрушением H_2O_2 . Вследствие этого возрастает гидравлическое сопротивление колонны и уменьшается скорость элюирования, что вызывает необходимость ее постоянной корректировки.

При проведении процесса при комнатной температуре Pu полностью отделяется от Am даже при меньшем содержании окислителя в элюенте (рис. 4), при этом незначительно увеличивается объем фракции Pu. Заметного газовыделения и уменьшения скорости элюирования при этом не

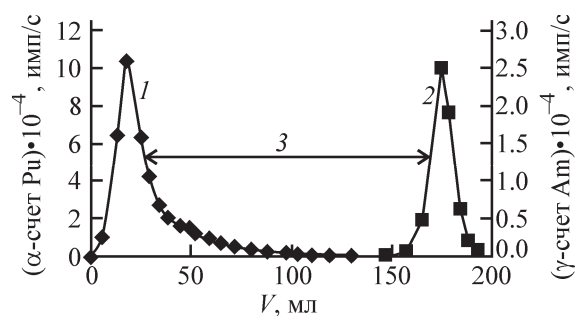


Рис. 2. Разделение Pu (1) и Am (2) на катионите в никелевой (3) форме при комнатной температуре с помощью элюента ДТПА (0.025 моль/л), содержащего 0.1 моль/л H_2O_2 .

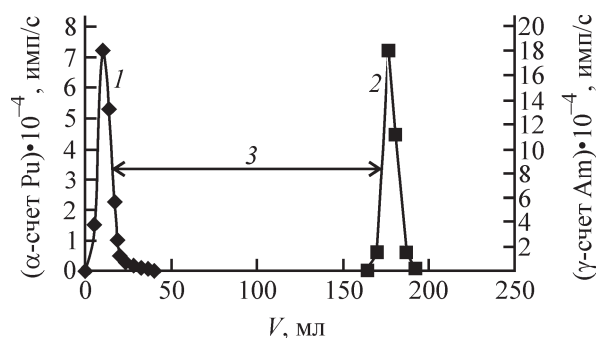


Рис. 3. Отделение Pu (1) от Am (2) на катионите в никелевой (3) форме при 70°C с помощью элюента ДТПА (0.025 моль/л), содержащего 0.9 моль/л H_2O_2 .

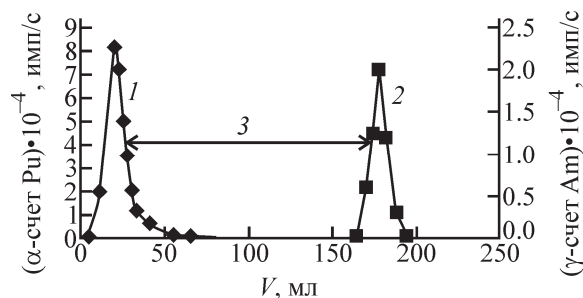


Рис. 4. Отделение Pu (1) от Am (2) на катионите в никелевой (3) форме при комнатной температуре с помощью элюента ДТПА (0.025 моль/л), содержащего 0.45 моль/л H_2O_2 .

происходит, так как H_2O_2 не разрушается.

При выделении ТПЭ методом ВКХ из растворов после переработки ОЯТ необходимо разделять сложные по составу смеси, содержащие кроме Pu, Cm, Am еще и осколочные РЗЭ. Поэтому для одновременного отделения Pu и обеспечения технологии разделения и выделения ТПЭ и РЗЭ целесообразно использовать двухтемпературный режим элюирования с заменой элюентов.

На рис. 5 представлены результаты опытов по выделению Pu и Am из модельных растворов, содержащих Pu, Am и РЗЭ. Выделение Pu осуществ-

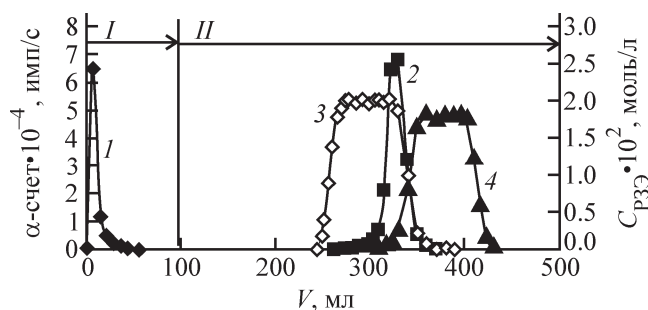


Рис. 5. Выделение Pu (1) из модельного раствора в двухтемпературном режиме с использованием элюентов (концентрации в моль/л): I – 0.025 ДТПА + 0.9 H₂O₂, комнатная температура; II – 0.025 ДТПА + 0.0075 H₃Cit, 70°C. 2 – Am, 3 – No, 4 – Ce.

ляли при комнатной температуре с помощью элюента раствора 0.025 моль/л ДТПА, содержащего 0.9 моль/л H₂O₂. Плутоний отделяется от Am и Ce, вымываясь в четырехвалентном состоянии в первых порциях фильтрата никеля. Затем повышали температуру до 70°C и использовали в качестве элюента раствор 0.025 моль/л ДТПА, содержащий 0.0075 моль/л лимонной кислоты. РЗЭ и Am вымывались классически по вытеснительному механизму ВКХ после зоны удерживающего иона никеля в соответствии с рядом селективности: No, Am, Ce.

Таким образом, введение в исходные растворы нитрата гидразина позволяет стабилизировать Pu в трехвалентном состоянии и полностью (без проскока) сорбировать его на сульфокатионите в виде трехзарядного катиона. Введение в элюент на основе ДТПА 0.9 моль/л H₂O₂ позволяет перевести Pu в четырехвалентное состояние. При этом Pu полностью отделяется от ТПЭ и вымывается в минимальном объеме на передней границе удерживающего иона. В случае проведения эксперимента при 70°C

процесс разделения осложняется газовыделением. На отделение Pu от ТПЭ и РЗЭ в значительной степени влияет содержание окислителя (H₂O₂) в элюенте ДТПА, а влияние температуры незначительно.

При проведении технологических процессов разделения ТПЭ и РЗЭ с помощью ВКХ на сульфокатионитах зернения 150–300 мкм обычно давление не превышает 3 атм. В этом случае во избежание газовыделения целесообразно выделение Pu проводить при комнатной температуре. При разделении РЗЭ и ТПЭ методом высокоскоростной хроматографии под давлением (ВХД), где обычно используются сорбенты зернением 35–70 мкм и давление до 100 атм, газовыделение не имеет большого значения, можно элюирование Pu проводить при 70°C. Но во всех случаях после выделения Pu необходимо заменить элюент, содержащий H₂O₂, на обычные элюенты, используемые для разделения данных смесей: ДТПА (0.025–0.05 моль/л) или элюенты, содержащие 0.025 моль/л ДТПА с добавками лимонной кислоты (0.0075–0.025 моль/л) и т.п.

Список литературы

- [1] Келлер К. Химия трансурановых элементов. М.: Атомиздат, 1976. 432 с.
- [2] Billion A. // J. Radioanal. Chem. 1979. Vol. 51, N 2. P. 297–305.
- [3] Дьячкова Р. А., Михеев Н. Б., Ауэрман Л. Н. А.с. 957491 (СССР). Опубл. 1980.
- [4] Москвин А. И. // Радиохимия. 1969. Т. 11, N 4. С. 458–464.
- [5] Москвин А. И. // Радиохимия. 1971. Т. 13, N 4. С. 575–581.
- [6] Фирсова Л. А., Чувелева Э. А., Харитонов О. В., Назаров П. П. // Радиохимия. 1988. Т. 30, N 4. С. 495–499.
- [7] Martell A. E., Smith R. M. Critical Stability Constants: Handbook. Vol. 1: Amino Acids. New York: Plenum, 1974.