

РАЗДЕЛЕНИЕ АМЕРИЦИЯ И КЮРИЯ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ОКИСЛЕНИЕМ Am(III) ВИСМУТАТ- И ПЕРКСЕНАТ-ИОНАМИ

© 2020 г. Ю. М. Куляко*, Д. А. Маликов, Т. И. Трофимов, С. А. Перевалов, К. С. Пилюшенко, С. Е. Винокуров, Б. Ф. Мясоедов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19;

* e-mail: kulyako@geokhi.ru

Получена 08.05.2020, после доработки 28.07.2020, принята к публикации 28.07.2020

Выполнены исследования с целью разработки новых способов разделения Am и Cm в азотнокислых растворах. Показано, что Am(VI), полученный окислением Am(III) висмутатом натрия в растворах 0.1 и 3.0 моль/л HNO₃, экстрагируется 30%-ным три-*n*-бутилфосфатом в разбавителе Изопар М. Использование этого экстрагента в смеси с синергетической добавкой 0.1 моль/л триоктилфосфиноксида с 0.1 моль/л HClO₄ позволяет экстрагировать в органическую фазу до 90% от исходного количества Am с не более чем 3% содержащегося в растворе Cm. Установлено, что при внесении Na₄XeO₆·8H₂O в раствор 0.1 моль/л HNO₃, содержащий Am(III) и NaBiO₃, раствор становится щелочным (pH ~ 10) и происходит окисление Am(III) до Am(IV) с образованием прочного комплекса состава Am(IV)·XeO₆. В результате Am остается в растворе. Присутствующий в растворе висмутат натрия гидролизуется с образованием твердой фазы Bi₂O₅, соосаждая гидролизованный Cm(III). Таким образом, окислительно-осадительное отделение Am(IV) от Cm(III) в растворе, образующемся в результате взаимодействия Am(III) и 0.1 моль/л раствора HNO₃, с содержащимися в нем висмутатом и перксенатом натрия является более простым и эффективным способом в сравнении с разработанным экстракционным способом.

Ключевые слова: азотнокислые растворы, Am, Cm, окислители NaBiO₃ и Na₄XeO₆·8H₂O, экстракция, осаждение

DOI: 10.31857/S0033831120050032

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что основной вклад в альфа-радиоактивность высокоактивных отходов (ВАО) от переработки ОЯТ вносят долгоживущие изотопы ^{241,243}Am ($T_{1/2} = 433$ года и 7364 лет соответственно) и относительно короткоживущий ²⁴⁴Cm ($T_{1/2} = 18$ лет). В этой связи для максимального снижения объемов ВАО для глубинного захоронения возникает задача отделять Am от Cm и осколочных редкоземельных элементов (РЗЭ) в растворах, полученных после растворения ОЯТ, для последующего дожигания (трансмутации) Am в ядерных реакторах на быстрых нейтронах. Ранее мы предложили отделять Am, предварительно окисленный персульфатом аммония (NH₄)₂S₂O₈ при 80–90°C до Am(VI), от Cm и других трансплутониевых элементов (ТПЭ) и РЗЭ, количественно извлекаю-

щихся 1-фенил-3-метил-4-бензоилпирозол-5-оном (ФМБП) и триоктилфосфиноксидом (ТОФО) из раствора 0.1 моль/л HNO₃, из смеси растворов 0.1 моль/л HClO₄ с 0.01 моль/л H₃PO₄ и из раствора 0.1 моль/л Na₄P₂O₇ (pH 10). При этом Am(VI), восстановленный органическими экстрагентами до Am(V), остается в водной фазе [1–3]. Однако следует отметить, что применение ФМБП и ТОФО для этих целей в производственных условиях проблематично. В последующей работе [4] в слабокислых нитратных растворах было изучено поведение Am(VI), полученного окислением персульфат-ионами, и его отделение от трехвалентных ТПЭ и РЗЭ при экстракции 30%-ным три-*n*-бутилфосфатом (ТБФ) в изопарафиновом разбавителе Изопар М. Было показано, что Cm практически количественно извлекается 30%-ным

Таблица 1. Содержание изотопов Am и Cm в растворе 0.1 моль/л HNO₃ (An – актиниды)

An	[An], моль/л	Доля An в смеси, мас%	
		Am	Cm
²⁴³ Am	6.08×10 ⁻⁴	99.79	0.21
²⁴¹ Am	1.05×10 ⁻⁵		
²⁴⁴ Cm	1.33×10 ⁻⁶		

раствором ТБФ в Изопаре М. При этом Am(V), остающийся в водной фазе, оказывается более чем на 99.9% очищен от Cm. При этом около 30% Am(III) переходит в органическую фазу, что требует дальнейшей доработки этого метода. Ключевым фактором перечисленных выше работ является получение Am(VI) в слабокислых растворах. Это обусловлено свойством персульфат-ионов работать в качестве эффективного окислителя в растворах с кислотностью не более 0.5 моль/л [5]. Поэтому представлялось важным использовать другие окислители, пригодные для использования в более широком диапазоне, как в более кислых (висмутат натрия NaBiO₃, далее ВН), так и в слабощелочных растворах (перксенат натрия Na₄XeO₆·8H₂O, далее ПКН). О применении ВН для окисления Am сообщалось в работах [6, 7], а взаимодействие Am(III) с ПКН ранее было описано в работе [8].

Полученные нами данные по поведению Am и Cm в присутствии ВН и ПКН в азотнокислых растворах представлены ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образец Am и Cm, изотопный состав которого приведен в табл. 1.

В качестве окислителей применяли ВН и ПКН квалификации х.ч.

Учитывая, что ВН – малорастворимое соединение, до проведения экспериментов по окислению Am(III) этим окислителем в азотнокислых растворах в «холостых» опытах определяли изменение кислотности в растворах 0.1 и 3.0 моль/л HNO₃, контактирующих с ВН, и оценивали его растворимость в них. Для этого использовали центрифужный концентратор с фильтрующей мембраной из восстановленной целлюлозы с диаметром пор 30 кДа (Microcon YM-30, Merck Millipore, Германия). В фильтрующий вкладыш концентратора вносили навеску ВН и 1 мл раствора 0.1 или 3.0 моль/л HNO₃. В течение 1 ч перемешивали

суспензию в концентраторе и отделяли фильтрат от твердой фазы ВН центрифугированием при 15000 об/мин в течение 10 мин на центрифуге CM-50 (ELMI, Латвия). Используя микробюретку с ценой деления 0.02 мл при работе в «холостом» опыте с раствором 0.1 моль/л HNO₃, находили остаточную кислотность в фильтрате, титруя его весь объем (1 мл) раствором 0.1 моль/л NaOH. В «холостых» экспериментах с раствором 3.0 моль/л HNO₃ объем используемых для титрования фильтратов снижали до 0.1–0.2 мл. Вкладыши с оставшимися в них твердыми фазами ВН сушили до постоянной массы при 90°C, после чего определяли убыль массы ВН.

Опыты по окислению Am(III) проводили при использовании ВН в растворах 0.1 и 3.0 моль/л HNO₃, а в случае совместного применения ПКН и ВН – в растворе 0.1 моль/л HNO₃. В этих экспериментах работали также с порциями растворов Am с Cm объемом 1 мл, к которым добавляли ~100 мг ВН или ~100 мг ВН и 40 мг ПКН. Суспензии в герметичных пробирках перемешивали в течение 1 ч и отделяли раствор от твердой фазы центрифугированием при 15000 об/мин в течение 10 мин. Концентрации Am и Cm в растворах определяли с использованием альфа-спектрометра Alpha Analyst (Canberra, США). Спектры свечения полученных фугатов записывали на спектрофотометре Unicam UV-300 (Unicam Instruments, Великобритания). Полноту окисления Am(III) до Am(VI) в исследуемых растворах контролировали по максимумам полос поглощения Am(III) при 503 и 814 нм, а Am(VI) – при 666 и 995 нм. Присутствие в растворах Am(V) определяли по полосам свечения при 513 и 717 нм. О наличии в исследуемых растворах Am(IV) судили по широкой полосе его свечения в диапазоне длин волн 400–800 нм.

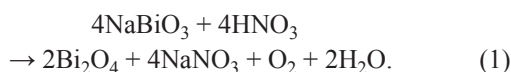
В качестве экстрагентов применяли 30%-ный раствор ТБФ в Изопаре М и его смесь с 0.1 моль/л ТОФО. Раствор 0.1 моль/л HClO₄ применяли как синергетическую добавку. Соотношение органической и водной фаз в экспериментах составляло 1 : 1.

Для контроля pH использовали pH-метр Mettler Toledo MP230 с комбинированным стеклянным электродом (Hanna Instrument HI 1131B), который был откалиброван по буферным pH-стандартам (pH 1–13, Merck).

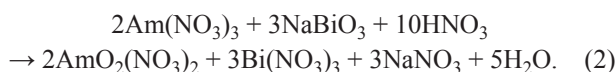
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление Am(III) до Am(VI) в растворах 0.1 и 3 моль/л HNO₃. В табл. 2 показано, как изменяется кислотность в растворах 0.1 и 3.0 моль/л HNO₃, контактирующих с ВН, и приведены данные оценки его растворимости в этих условиях.

Таким образом, при контакте ВН с растворами HNO₃ в них происходит снижение концентрации кислоты и массы ВН. Следует также отметить, что в обоих случаях суспензии порошка ВН за 1 ч контакта становились темно-коричневыми. Наблюдающееся при этом газовыделение приводит к тому, что осадок остается рыхлым даже после центрифугирования при 15000 об/мин. Вероятное объяснение этому факту – взаимодействие HNO₃ с ВН по реакции (1), сопровождающейся выделением газа, разрыхляющего осевший на дно пробирки ВН, с образованием Bi₂O₄, являющегося сильным окислителем.



При контакте ВН (~100 мг) с растворами 0.1 и 3.0 моль/л HNO₃, содержащими Am(III), происходит количественное окисление Am(III) до Am(VI), в результате чего в растворе исчезают полосы поглощения Am(III) (503 и 814 нм) и появляются полосы поглощения, характерные для Am(VI) (666 и 996 нм) (рис. 1). Окисление Am(III) с помощью ВН происходит по реакции (2):



В результате Am(VI) в растворе находится совместно с ионами Bi(III). В табл. 3 показано, как распределяются актиниды после полного окисления Am(III) до Am(VI) между раствором и твердой фазой окислителя.

Из представленных данных видно, что в случае 0.1 моль/л HNO₃ до 80 мас% от исходного количества Am находится в растворе, а ~20 мас% удерживается твердой фазой окислителя. В то же время Cm примерно на 70 мас% адсорбируется на ВН и только на ~30 мас% остается в растворе. После окисления Am(III) до Am(VI) в 3 моль/л HNO₃ актиниды полностью остаются в растворе. Наблюдаемые факты связаны с изменением кислотности, происходящим при контакте растворов с ВН (табл. 2). В первом случае концентрация HNO₃

Таблица 2. Количественные изменения, происходящие в растворах 0.1 и 3 моль/л HNO₃, находящихся в контакте с ВН в течение 1 ч

Исходная масса ВН, мг	[HNO ₃], моль/л		Потеря массы ВН после контакта с раствором %
	до контакта с ВН	после контакта с ВН	
99.4	0.1	0.01	1.5
100.4	3.0	2.64	14.2

снижается от 0.1 до 0.01 моль/л, и основная масса Cm(III) гидролизуеться и адсорбируется на поверхности твердой фазы ВН в отличие от Am(VI), который в этих условиях практически не гидролизуеться и в основном остается в растворе. После контакта ВН с 3 моль/л HNO₃ ее концентрация в растворе снижается до 2.6 моль/л, в результате чего Cm(III) и Am(VI) не гидролизуются и полностью остаются в растворе.

На основании полученных результатов дальнейшие эксперименты по экстракции проводили с Am(VI), полученным в растворе 3 моль/л HNO₃. Следует отметить, что при хранении Am(VI) устойчив, если его раствор находится в контакте с ВН. В отсутствие ВН Am(VI) в течении около 2 сут восстанавливается до Am(III).

Экстракция Am(VI) из растворов 3 моль/л HNO₃ раствором 30%-ного ТБФ в Изопаре М. Предварительно было показано (табл. 4), что Am(III) и Cm(III) экстрагируются из раствора 3 моль/л HNO₃ 30%-ным раствором ТБФ в Изопаре М не более чем на 4% от их исходного содержания в растворе.

При экстракции Am(VI) наблюдали следующие особенности. Установлено, что экстракцию

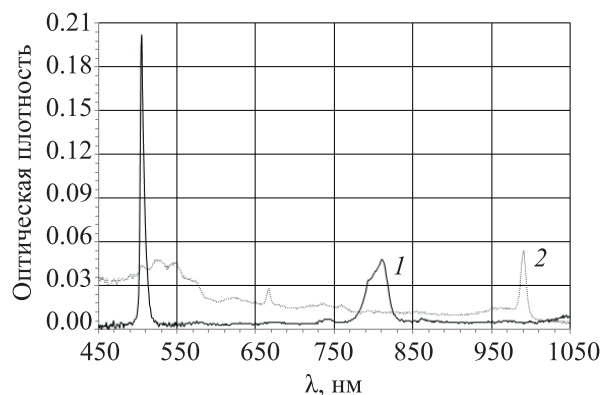


Рис. 1. Спектры Am в растворах HNO₃ до и после контакта с ВН. (1) исходный раствор Am(III); (2) Am(VI).

Таблица 3. Результаты окисления Am(III) в азотнокислых растворах висмутатом натрия. Объем раствора 1 мл, навеска ВН 100 мг, время окисления при перемешивании суспензии 1 ч

[HNO ₃], моль/л	Раствор	Состояние окисления Am	[Am], моль/л	[Cm], моль/л	Доля Am, мас%		Доля Cm, мас%	
					в растворе	на ВН ^a	в растворе	на ВН ^a
0.1	Исходный	III	6.19×10^{-4}	1.33×10^{-6}	100	–	100	–
0.01	Окисленный	VI	4.90×10^{-4}	3.64×10^{-7}	79.3	20.7	27.4	72.6
3.0	Исходный	III	5.13×10^{-4}	1.02×10^{-6}	100	–	100	–
2.64	Окисленный	VI	5.10×10^{-4}	1.00×10^{-6}	99.5	0.5	99.1	0.9

^a Содержание Am и Cm, адсорбированных на ВН, рассчитывали по разнице между взятыми в опыт их исходными количествами и найденными в растворе после завершения экспериментов.

Am(VI) следует проводить в течение ~15 с и по возможности быстро отделять органическую фазу (ОФ) от водной фазы (ВФ), так как увеличение времени контакта фаз, например, до 1 мин приводит к снижению степени извлечения Am(VI) на 10–15%. Определили, что при экстракции в течение ~15 с ~50–55% Am(VI) успевает перейти в ОФ, где он восстанавливается до Am(III). При этом в ОФ переходит не более 3% Cm. Если увеличивать время контакта фаз, образующийся в ОФ Am(III) начинает переходить в ВФ. Поэтому после экстракции в течение ~15 с требуется быстрое отделение ОФ от ВФ. Америций из ОФ легко реэкстрагируется раствором 0.05 моль/л HNO₃. Америций, остающийся в ВФ, находится в виде Am(III) за счет восстановления Am(VI) при контакте с ОФ.

Степень извлечения Am увеличивается до ~90% при экстракции Am(VI) из раствора 3 моль/л HNO₃ 30%-ным раствором ТБФ в Изопаре М в присутствии 0.1 моль/л ТОФО и 0.1 моль/л HClO₄, внесенных в систему в качестве синергетической добавки. Длительность экстракции также не превышала ~15 с. При этом степень извлечения Cm по-прежнему не превышает ~3%. Такого рода синергетические эффекты ранее были описаны в работах [9–11].

Таблица 4. Экстракция Am(III) и Cm(III) 30%-ным раствором ТБФ в Изопаре М из 3 моль/л HNO₃. $V_{ВФ} : V_{ОФ} = 1 : 1$, время экстракции 3 мин

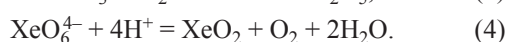
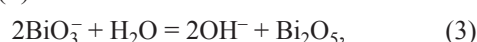
Раствор	Ап	[An], моль/л	Степень извлечения, %
Исходный	Am	5.32×10^{-4}	–
	Cm	9.84×10^{-7}	–
Органическая фаза	Am	2.04×10^{-5}	3.8
	Cm	3.75×10^{-8}	3.8

Негативным моментом в исследуемом экстракционном процессе является то, что повторно окислить остающийся в ВФ Am(III) до Am(VI) с помощью ВН уже не удается даже при использовании свежей порции ВН. Причина, вероятно, в том, что Am(III) оказывается связанным с гидролизующимся Bi(III), что изменяет окислительно-восстановительный потенциал пары Am⁴⁺/Am³⁺. Поэтому нами был выполнен эксперимент по окислению Am(III) в растворе 0.1 моль/л HNO₃ в присутствии ВН в смеси с ПКН.

Поведение Am и Cm в 0.1 моль/л растворе HNO₃ при контакте с ПКН. К 100 мг ВН добавляли 1 мл Am(III) в 0.1 моль/л HNO₃. Полученную суспензию переносили в пробирку, содержащую 40 мг ПКН, и перемешивали 30 мин. При этом цвет суспензии изменялся от серого до темно-коричневого. После 10 мин центрифугирования при 15000 об/мин отделяли светло-коричневый маточный раствор от темно-коричневого донного осадка и записывали его спектр поглощения. Осадок перемешивали с 1 мл дистиллированной воды и центрифугировали. Промывную воду объединяли с отделенным на предыдущей стадии раствором. Промытый осадок контактировали с 1 мл 3 моль/л HNO₃. Полученные растворы анализировали на содержание Am и Cm. Результаты приведены в табл. 5.

Из представленных в табл. 5 данных видно, что в объединенном растворе находится практически весь Am, очищенный от Cm. При этом установлено, что в спектре этого раствора отсутствуют полосы поглощения, принадлежащие Am(III), Am(V) и Am(VI), что указывает на то, что присутствующий в растворе Am находится в состоянии окисления 4+. Подобного вида спектры, принадлежащие Am(IV), был описаны нами ранее в работах

[12, 13]. Из данных табл. 5 также следует, что в осадке, контактировавшем с 3 моль/л HNO_3 , находится практически весь Cm и только 3% Am. Показано, что после 30 мин перемешивания раствора 0.1 моль/л HNO_3 с навесками ВН и ПКН происходит увеличение рН раствора с 1 до ~10. Наблюдаемое увеличение рН и изменение цвета суспензии после 30 мин ее перемешивания происходит за счет гидролиза ВН и разложения кислоты перхлората натрия, проходящих в соответствии с реакциями (3) и (4) соответственно



Образующийся малорастворимый Bi_2O_5 имеет темно-коричневую окраску и выделяется в осадок при центрифугировании, являясь при этом коллектором, увлекающим в осадок гидролизованный Cm(III). В то же время ПКН в образовавшемся щелочном растворе окисляет Am(III) до Am(IV) и образует с ним прочный комплекс состава $\text{Am(IV)} \cdot \text{XeO}_6$, о чем свидетельствует спектр его раствора, не изменяющийся в течение по крайней мере одной недели. В результате Am(IV) практически количественно остается в растворе. Еще одним доказательством наличия Am(IV) в растворе в виде комплекса с ПКН является следующий факт. Если к 1 мл этого раствора добавить 0.3 мл раствора 14.0 моль/л HNO_3 , то происходит мгновенное обесцвечивание раствора и наблюдается обильное газообразование в растворе. Это происходит за счет разложения аниона XeO_6^{4-} , связывающего в комплекс Am(IV) по реакции (4).

В полученном растворе исчезает характерное для Am(IV) сплошное поглощение и появляются

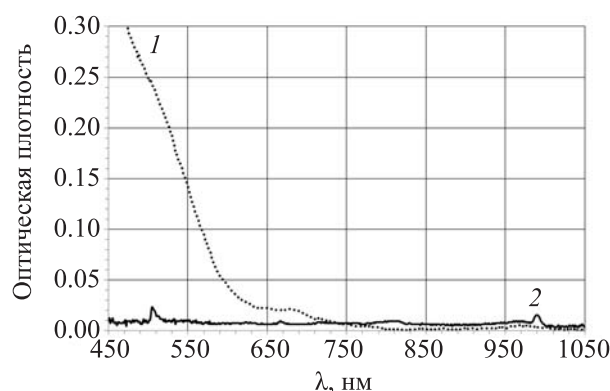
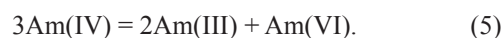


Рис. 2. Спектры центрифугата (1) и спектр раствора после добавки порции концентрированной HNO_3 к центрифугату (2).

Am(III) и Am(VI) (рис. 2) за счет диспропорционирования Am(IV) по реакции (5):



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что при использовании ВН можно получать устойчивые растворы Am(VI) в растворах как 0.1, так и 3.0 моль/л HNO_3 . Однако снижение кислотности при контакте раствора 0.1 моль/л HNO_3 со склонным к гидролизу ВН приводит к сорбции не только гидролизованного Cm(III), но также частичному (до 30%) удерживанию на его поверхности Am(VI). Поэтому предпочтительно окислять Am(III) до Am(VI) в растворах 3 моль/л HNO_3 , где Am(VI) и Cm(III) полностью остаются в растворе.

Показано, что применяя 30%-ный ТБФ в Изапаре М в смеси с синергетической добавкой 0.1 моль/л ТОФО с 0.1 моль/л HClO_4 , можно экстрагировать до 90% от исходного количества Am с не более чем 3% содержащегося в растворе Cm, разделяя тем самым указанные актиниды.

Таблица 5. Содержание актинидов в исходном растворе 0.1 моль/л HNO_3 , фугате после окисления Am смесью ВН и ПКН и в донном осадке

Анализируемые растворы	Объем раствора, мл	An	Концентрация An, моль/л	Содержание An, масс% ^a
Исходный	1.0	Am	2.90×10^4	100.0
		Cm	5.04×10^7	100.0
Фугат + промывная вода	2.0	Am	1.41×10^4	97.0
		Cm	3.78×10^9	1.5
Раствор 3 моль/л HNO_3 после контакта с донным осадком	1.0	Am	9.20×10^6	3.0
		Cm	5.39×10^7	98.5

^a % от исходного содержания актинида в растворе.

Установлено также, что при использовании раствора Am(III) в 0.1 моль/л HNO₃ и смеси окислителей ВН и ПКН можно эффективно отделять Am от Cm(III) в виде устойчивого комплекса Am(IV) с ХеО₆⁴⁻-ионом. При этом в твердой фазе находится почти весь Cm(III), а Am присутствует в следовых количествах. Таким образом, этот факт является основой для разработки простой и эффективной методики окислительно-осадительного разделения Am и Cm в образующемся растворе в результате взаимодействия 0.1 моль/л HNO₃ со смесью ВН и ПКН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясоедов Б.Ф., Молочникова Н.П., Лебедев И.А. // ЖАХ. 1971. Т. 26, № 10. С. 1984.
2. Френкель В.Я., Куляко Ю.М., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // ЖАХ. 1979. Т. 34, № 2. С. 330.
3. Каралова З.К., Букина Т.И., Лавринович Е.А., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 2. С. 203.
4. Kulyako Y.M., Malikov D.A., Trofimov T.I., Vinokurov S.E., Pilyushenko K.S., Zevakin E.A., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 1. P. 18.
5. Ермаков В.А., Рыков А.Г., Тимофеев Г.А., Яковлев Г.Н., Чистяков В.М. // Радиохимия. 1971. Т. 13. С. 826.
6. Todd T.A., Moyer B.A., Mincher B.J., Law J.D., Goff G.S., Sinkov S.I., Lumetta G.J. // Proc. Global 2015, Paris (France), Sept. 20–24, 2015. Paper 5083.
7. Mincher B.J., Martin L.R., Schmitt N.C. // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47, N 15. P. 6984.
8. Marcus Y., Cohen D. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5, N 10. P. 1740.
9. Чмутова М.К., Прибылова Г.А., Мясоедов Б.Ф. // ЖАХ. 1973. Т. 28, № 12. С. 2340.
10. Чмутова М.К., Прибылова Г.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 215.
11. Чмутова М.К., Юссонуа М., Литвина М.Н., Нестерова Н.П., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 4. С. 56.
12. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 4. С. 215.
13. Куляко Ю.М., Перевалов С.А., Френкель В.Я., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1986. Т. 28, № 2. С. 256.