

# «ГОРЯЧИЙ» ТЕСТ РАЗДЕЛЕНИЯ АМЕРИЦИЯ И КЮРИЯ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ<sup>1</sup>

© 2023 г. В. Л. Виданов<sup>а, б, \*</sup>, П. В. Парабин<sup>б</sup>, Г. Л. Гуров<sup>б</sup>,  
С. С. Широков<sup>б</sup>, А. Ю. Шадрин<sup>б</sup>

<sup>а</sup> АО «Прорыв», 107140, Москва, Малая Красносельская ул., д. 2/8, корп. 7

<sup>б</sup> Высотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов  
им. акад. А.А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а

\*e-mail: vvl@proryv2020.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022, после доработки 24.01.2023, принята к публикации 25.01.2023

На установке ВНИИМ в рамках работ проекта «Прорыв» в области фракционирования проведена проверка сорбционно-хроматографической технологии выделения <sup>244</sup>Cm и <sup>241,243</sup>Am с использованием сульфокатионита СПС SAC (8%)-50 (производства ООО «Техносорбент»). Для проведения процесса был взят концентрат оксидов РЗЭ–ТПЭ от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) ВВЭР-1000 на ПО «Маяк». В результате работы за один цикл получено 1.39 г Am с чистотой более 99.9%. Объединенная фракция Cm содержала 36.4 мг Am (около 2.6% от исходного). Количество Am в фракциях, содержащих также Eu или Cm, не превышало 4% от его исходного количества.

**Ключевые слова:** америций, кюрий, разделение, высокоэффективная жидкостная хроматография, сульфокатионит, фракционирование.

**DOI:** 10.31857/S0033831123030048, **EDN:** ENRFDS

## ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации энергетических ядерных реакторов на быстрых нейтронах существует возможность дожигания Am, что позволяет сократить объемы радиоактивных отходов, подлежащих геологической изоляции. Для выделения Am из отработавшего ядерного топлива наиболее изученным и проверенным является метод вытеснительной комплексобразовательной хроматографии [1]. Данный метод был разработан Спеддингом в 1950-х гг. и первоначально предназначался для разделения природных редкоземельных элементов (РЗЭ) [2]. В 1960-х гг. Уилрайт начал применять этот метод для выделения прометия и разделения радиоактивных элементов, в том числе минорных актинидов (МА) [3]. В рамках реализации проекта «Прорыв» на ПО «Маяк» проведен укрупненный

эксперимент по проверке двухстадийной технологии выделения трансплутониевых элементов (ТПЭ) методом вытеснительной комплексобразовательной хроматографии (ВКХ) с использованием сульфокатионитов с зернением не ниже 220 мкм [4].

При разделении больших количеств радиоактивных РЗЭ и ТПЭ методом ВКХ дозы, получаемые сорбентом и элюентом, достигают значительных величин, при этом ухудшается эффективность хроматографического процесса. Для уменьшения влияния радиационного облучения на процесс разделения необходимо увеличение скорости элюирования и уменьшение размеров зерна сорбента, что неизбежно приведет к возрастанию гидравлического сопротивления. Таким образом, речь идет о переходе к высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Метод ВЭЖХ начал применяться в Саванна-Ривер (США) Хейлом и Лавом [1, 5–7]. Для промышленного разделения РЗЭ и ТПЭ использовалась установка, состоящая из четырех колонн высотой 120 см и внутренним диаметром 10, 7.5, 5.0 и

<sup>1</sup> По материалам доклада на X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2022 г.)

Таблица 1. Характеристики колонн

| № колонны | Назначение колонны        | Высота ( $H$ ), см | Диаметр ( $d$ ), см | Сечение ( $S$ ), см <sup>2</sup> | Объем колонны ( $V$ ), мл |
|-----------|---------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 1         | Сорбционно-разделительная | 100                | 1.20                | 1.13                             | 113.0                     |
| 2         | Разделительная            | 100                | 0.7                 | 0.38                             | 38.5                      |
| 3         | Разделительная            | 100                | 0.3                 | 0.07                             | 7.1                       |
| Всего     |                           |                    |                     |                                  | 158.6                     |

2.5 см. Разделение проводилось на сульфокатионите Dowex 50  $\times$  8 зернением 35–70 мкм (200–400 меш) в  $Zn^{2+}$ -,  $Cu^{2+}$ - или  $Ni^{2+}$ -форме элюентом, содержащим 0.05 моль/л диэтилтриамина пентауксусной кислоты (ДТПА) при 70–93°C. Максимальное давление около 60 атм при скорости элюирования 16–20 см/(мин·см<sup>2</sup>) наблюдалось только на последней колонне. За 50 циклов работы, на каждый из которых требовалось не более 16 ч, было выделено 3 кг <sup>244</sup>Cm, 1.3 кг <sup>243</sup>Am и 3 г <sup>252</sup>Cf. В НИИАР в 1970-х гг. с использованием ВЭЖХ было проведено два опыта по разделению кюрия и америция при давлении около 60 атм [8]. Установка состояла из четырех колонн, выполненных из нержавеющей стали, высотой 70 см и диаметром 6, 4, 2 и 1 мм соответственно. Колонны заполнялись катионитом Dowex 50  $\times$  8 зернения 35–70 мкм (200–400 меш) в  $H^+$ -форме. Элюирование осуществляли раствором 0.025 моль/л ДТПА и 0.01 моль/л лимонной кислоты при pH 7.8 и температуре 70–80°C со скоростью 20 мл/(мин·см<sup>2</sup>). При разделении смеси, содержащей 316 мг Am и 26 мг Cm, было выделено 189 мг Am с выходом 60% и чистотой 99.7% по отношению к Cm.

Для подтверждения проектных решений, заложенных в модуль переработки опытно-демонстрационного энергокомплекса (МП ОДЭК) с реактором БРЕСТ-300-ОД, во ВНИИНМ была спроектирована и изготовлена сорбционно-хроматографическая установка ВЭЖХ, предназначенная для работы в условиях «горячей» камеры.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Используемое оборудование

Принципиальная схема установки ВЭЖХ для разделения Am–Cm приведена на рис. 1. Установка включает три последовательно установленные колонки, заполненные сорбентом. Первая колонка

используется для сорбции смеси разделяемых металлов, в последующих колонках происходит разделение компонентов смеси в процессе элюирования. Все колонки имеют одинаковую высоту. Сечение для каждой последующей колонки сокращается по сравнению с предыдущей. Каждая колонка снабжена греющей рубашкой, а также штуцерами ввода/вывода растворов и загрузки/выгрузки сорбента. Характеристики колонн приведены в табл. 1. Растворы подавали в колонны плунжерным насосом Jetchrom SSD series II с регулировкой расхода от 0 до 40 мл/мин. Давление автоматического отключения подачи устанавливали на уровне 110 атм.

Для условий «горячей камеры» сорбционно-хроматографическая установка была смонтирована на единой раме, при этом для возможности дистанционного управления все электронные компоненты были вынесены в рабочую зону операторской. Вид установки, размещенной в «горячей камере», приведен на рис. 2. Контроль процесса осуществляли по объемным расходам реагентов на входе в установку. Переключение между колоннами осуществляли по заранее рассчитанной программе. Сбор фракций осуществляли автоматическим коллектором фракций, состоящим из 100 позиций.

Активность радионуклидов в образцах определяли гамма-спектрометрическим методом с использованием гамма-спектрометра с блоком детектирования на основе коаксиального HPGe-детектора (детектора из германия высокой чистоты) типа GC7020 Canberra с обработкой спектров программным пакетом Genie-2000 с LabSOCS.

### Подготовка сорбента и загрузка колонн

В работе использовали монодисперсный сульфокатионит производства ООО «Техносорбент» (Россия) марки СПС SAC (8%)-50, являющегося аналогом смолы Dowex 50  $\times$  8 200–400 зернением 50 мкм

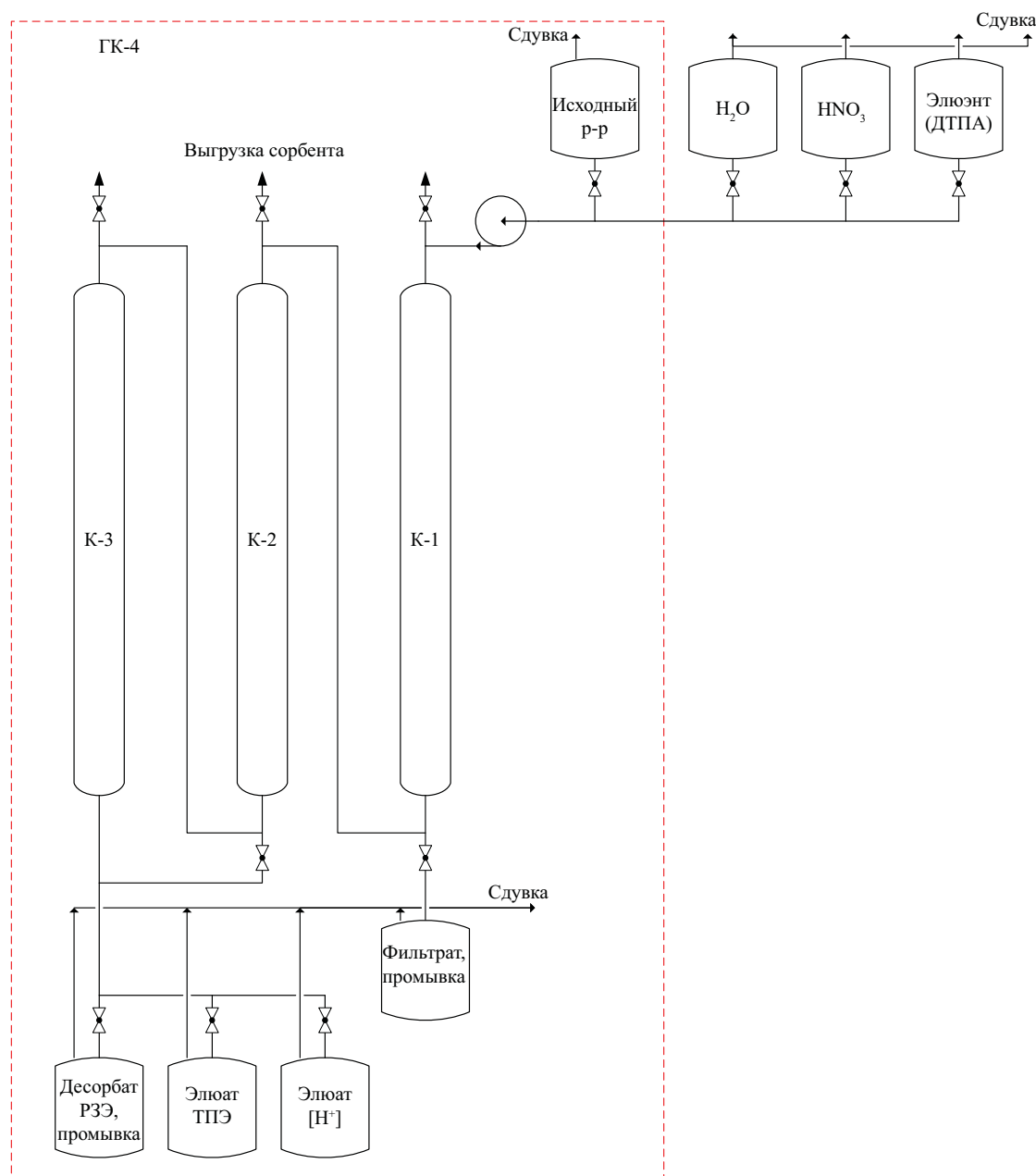


Рис. 1. Принципиальная схема установки сорбционно-хроматографического выделения фракции ТПЭ.

с коэффициентом однородности 1.03. Содержание дивинилбензола (сшивающего агента) составляет 8%. Перед началом испытаний сорбент последовательно промывали 10 колонными объемами (к.о.) 3%-ного раствора NaOH для удаления органических примесей, 2 к.о. дистиллированной воды, 10 к.о. 3–4 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Затем сорбент промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата. Полная обменная емкость подготовленного сорбента составила 4.8 г-экв/кг (2.4 г-экв/л).

Подготовленный таким образом сорбент в виде водной суспензии загружали в хроматографическую установку.

#### *Определение гидродинамических параметров установки*

Гидродинамические параметры установки определяли по следующей методике. Сорбционные колонны 1, 2 и 3 заполняли рассчитанным количе-

**Таблица 2.** Гидравлическое сопротивление установки при различных температурах при последовательном подключении одной (1), двух (1+2) и трех (1+2+3) колонн

| Температура воды, °С | Расход воды, мл/мин | Гидравлическое сопротивление, атм |      |       |
|----------------------|---------------------|-----------------------------------|------|-------|
|                      |                     | 1                                 | 1+2  | 1+2+3 |
| 30                   | 1.41                | 0.7                               | 3.1  | 17.6  |
|                      | 7.69                | 4.5                               | 15.5 | 100.5 |
|                      | 22.61               | 12.1                              | 43.2 | >110  |
| 45                   | 1.41                | 0.4                               | 1.6  | 14    |
|                      | 7.69                | 3.5                               | 11.2 | 73.1  |
|                      | 22.61               | 10.2                              | 32.3 | >110  |
| 75                   | 1.41                | 0.2                               | 1.4  | 10.5  |
|                      | 7.69                | 2.4                               | 8.5  | 56.6  |
|                      | 22.61               | 8.3                               | 24.3 | >110  |

ством сорбента (табл. 1) и пропускали через них дистиллированную воду температуре 30, 45 и 75°C с расходом 22.61, 7.69 и 1.41 мл/мин, что соответствовало скорости 20 мл/(мин·см<sup>2</sup>) для колонн 1, 2 и 3 соответственно. В процессе испытаний при помощи встроенного манометра насоса Jetchrom SSD series II измеряли гидравлическое сопротивление системы при последовательном подключении одной, двух и трех колонн. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при повышении температуры с 30 до 75°C, сопротивление колонн падает практически в два раза. При расходе 22.6 мл/мин сопротивление системы при подключении третьей колонны во всех случаях превышало 110 атм, что приводило к аварийному отключению насоса установки.

#### *Проведение экспериментов на имитационных растворах*

На первом этапе испытаний были проведены эксперименты на имитационных неактивных растворах. В работе [9] было показано, что при хроматографическом разделении РЗЭ и ТПЭ поведение Ам и См наиболее близко имитирует гольмий, который был выбран имитатором ТПЭ. В качестве РЗЭ был выбран неодим, содержание которого в исходной смеси от переработки ОЯТ достигает 40%.

Для проведения экспериментов готовили раствор нитратов гольмия и неодима, содержащий по 0.3 г Ho и Nd в пересчете на металл. Разде-

ляемую смесь сорбировали на первой колонне. Затем проводили элюирование раствором 20 г/л (0.05 моль/л) ДТПА, рН 6.8 при температуре 75°C. Контроль процесса осуществляли с помощью точного рН-метра и выносного оптического зонда, помещенного в проточную ячейку. Переключение колонн проводили при появлении проскока. Но в фильтрах предыдущей колонны. По полученным результатам рассчитывали скорость движения полосы разделяемых металлов и высоту эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) [10], представлены в табл. 3.

#### *Хроматографическое разделение Ам–См–РЗЭ*

Для экспериментальной проверки сорбционно-хроматографического процесса разделения Ам, См и осколочных РЗЭ использовали концентрат ТПЭ, полученный из раствора от переработки ОЯТ ВВЭР-1000 на ПО «Маяк». Основные характеристики концентрата (по паспорту): масса 3.45 г; массовая доля <sup>241</sup>Am, <sup>243</sup>Am 41%; массовая доля <sup>244</sup>Cm 3.7%.

Отдельный входной анализ осколочных РЗЭ в препарате не проводили из-за чрезвычайно высокой удельной радиоактивности. Расчетная массовая доля осколочных РЗЭ, включающих Pr, Nd, Sm, Eu, составила 37.4%.



**Рис. 2.** Вид установки в «горячей камере».

Для приготовления раствора препарат из ампулы количественно переносили в стеклянную колбу и растворяли в 6 моль/л  $\text{HNO}_3$  азотной кислоте с концентрацией при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Полноту растворения продукта контролировали визуально. После полного растворения препарата для удаления избытка кислоты раствор кипятили с муравьиной кислотой и доводили объем раствора до 500 мл. Значение pH раствора составило 0.94.

Весь подготовленный исходный раствор пропустили через первую колонну, затем проводили водную промывку объемом 226 мл. Элюирование РЗЭ и ТПЭ проводили раствором 20 г/л (0.05 моль/л) ДТПА, pH 6.8 при температуре  $75^\circ\text{C}$ . При движении фронта ТПЭ по колоннам для сохранения постоянной линейной скорости расход элюента уменьшали в соответствии с сечением подключаемой колонны. Фракции, содержащие удерживающий ион  $\text{H}^+$  (табл. 3), собирали в отдельную емкость до расчетного появления на выходе разделяемых элементов.

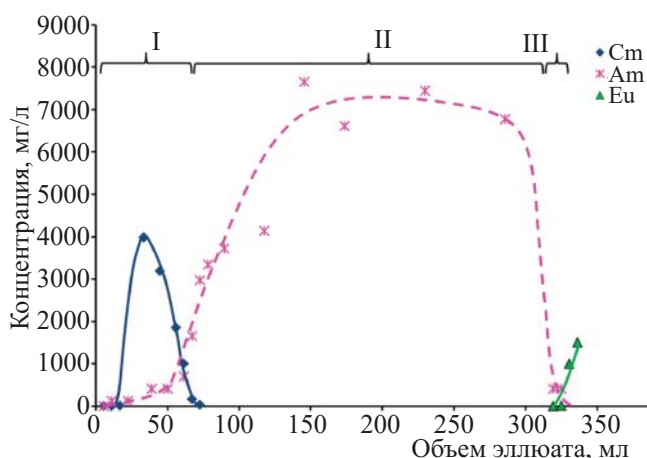
Для получения выходной кривой элюирования, элюаты с выхода третьей колонны собирали порциями по 5.6 мл. Для предотвращения осадкообразования порции элюата принимали в пробирки, в которые предварительно наливали 4 мл 8 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

**Таблица 3.** Параметры процесса элюирования удерживающего иона  $[\text{H}^+]$

| № колонны | Объем, мл | Продолжительность процесса, мин | Расход элюента, мл/мин |
|-----------|-----------|---------------------------------|------------------------|
| 1         | 1809      | 80                              | 22.61                  |
| 2         | 615       | 80                              | 7.69                   |
| 3         | 113       | 80                              | 1.41                   |
| Всего     | 2537      | 240                             | —                      |

**Таблица 4.** Экспериментальные параметры сорбционно-хроматографического разделения пары Ho–Nd

| Номер колонны    | Скорость движения полосы, см/ч | ВЭТТ, см | pH   |      |
|------------------|--------------------------------|----------|------|------|
|                  |                                |          | Ho   | Nd   |
| 1                | 73                             | 1.87     | 3.34 | —    |
| 2                | 76                             | 1.94     | 3.52 | —    |
| 3                | 76                             | 1.94     | 3.48 | 3.49 |
| Среднее значение | 75                             | 1.92     | —    | —    |



**Рис. 3.** Кривые элюирования Cm, Am и РЗЭ (Eu). Фракции: I — смешанная Am–Cm, II — фракция Am, III — фракция Am–Eu.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 4 приведены результаты определения скорости движения полосы разделяемых металлов и высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) при разделении имитационной пары Ho–Nd. Как видно из табл. 4, среднее значение скорости движения полосы разделяемых металлов составило 75 см/ч. Данное значение использовали для определения времени переключения колонн.

Исходя из определенных параметров высоты эффективной теоретической тарелки (ВЭТТ) 1.94 см, в идеальных условиях установка обеспечивает 1562 ступени разделения. Предварительные расчеты [10] показывают, что для получения из исходной смеси препарата Am с чистотой не хуже 99.5% требуется 480 ступеней разделения. Из вышеизложенного следует, что экспериментальная установка имеет по крайней мере трехкратный запас по ступеням разделения, что должно положительно сказаться на конечном результате.

Выходные кривые элюирования Am, Cm и РЗЭ (Eu) представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, кюрий, америций и европий элюируются последовательно с достаточно малыми зонами смешения. Максимальная концентрация кюрия составила 4 г/л. Количество кюрия было недостаточным для образования «плато» на выходной кривой, по этой причине отдельной чистой фракции кюрия получить не удалось. Концентрация америция на плато состави-



ла 7.2 г/л, при этом выход фракций Am с чистотой более 99.9% составил не менее 96% от исходного. Содержание Am во фракции Am–Cm не превышает 2.6% от исходного. При этом суммарное количество Am в фракциях Am–Eu и Am–Cm не превышало 4% от его исходного количества.

Таким образом, проведенный «горячий» тест хроматографического разделения америция и кюрия с использованием монодисперсного сульфокатионита российского производства продемонстрировал возможность эффективного разделения пары Am–Cm, а также их отделения от РЗЭ. Получены фракции Am и Cm с высокой радиохимической чистотой и приемлемым выходом. Полученные в работе результаты использованы для разработки полномасштабного макета сорбционно-хроматографической установки для технологии переработки смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) ОЯТ МП ОДЭК на СХК.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hale W.H., Love J.T. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1969. Vol. 5, N 5. P. 363–368.
2. Спеддинг Ф.Г., Пауэлл Дж. // *Редкоземельные металлы*. М.: Иностран. литература, 1957. 420 с. С. 202–215.
3. Wheelwright E.G. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969. Vol. 31, N 10. P. 3287–3293.
4. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Milyutin V.V., Kozlitin E.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2019. Vol. 321. P. 511–518.
5. Love J.T. Isolation of promethium-147 by rapid cation exchange chromatography // *Ch.A.72: 27327 K; DP-1194*. U.S. Atomic Energy Commission, 1969. P. 29.
6. Harbour R.M., Hale W.H., Burney G.A., Love J.T. // *At. Energy Rev.* 1972. Vol. 10, N 3. P. 379–399.
7. Love J.T., Hale W.H., Hallman D.F. // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 1971. Vol. 10, N 1. P. 131–135.
8. Чмутов К.В., Назаров П.П., Чувелева Э.А., Харитонов О.В. // *Радиохимия*. 1977. Т. 19, № 4. С. 431–435.
9. Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А. // *Радиохимия*. 1994. Т. 36, № 2. С. 167–170.
10. Тремийон Б. Разделение на ионообменных смолах: Пер. с франц. М.: Мир, 1967. 432 с.