

ОТДЕЛЕНИЕ Am(V,VI) ОТ Cm(III) И Pr(III) В АММИАЧНЫХ И АММИАЧНО-КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ

© 2025 г. П. А. Осин*, Т. И. Трофимов, Ю. М. Куляко, С. Е. Винокуров, Б. Ф. Мясоєдов

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

**e-mail: Posingeohi@rambler.ru*

Получена 22.11.2024, после доработки 14.01.2025, принята к публикации 16.01.2025

Предложены новые подходы к селективному выделению Am из актиноид-лантаноидной фракции высокоактивных отходов с предварительным окислением Am(III) до Am(V) и Am(VI) с использованием аммиачных и аммиачно-карбонатных сред. Установлено, что при внесении в раствор 0.1 моль/л HNO_3 , содержащий Am(V), Cm(III) и Pr(III) (как имитатор поведения лантаноидов), гидроксида аммония до pH ~8 AmO_2^+ проявляет повышенную устойчивость и до 80% сохраняется в растворе, а Cm(III) и Pr(III) в виде малорастворимых соединений выпадают в осадок. Также установлено, что в аммиачно-карбонатных растворах при pH ~10 до 96% Am(VI) от его исходного количества удерживается в растворе, а Cm(III) и Pr(III) на 85% переходят в осадок.

Ключевые слова: америций, кюрий, лантаноиды, празеодим, окисление, персульфат аммония, аммиачно-карбонатный раствор, осаждение, разделение

DOI: 10.31857/S0033831125010076

ВВЕДЕНИЕ

Одной из задач фракционирования высокоактивного рафината в экстракционном Пурекс-процессе является выделение актиноид-лантаноидной фракции. С целью снижения объемов глубинного захоронения высокоактивных отходов (ВАО) целесообразно выделять Am из данной фракции для его последующей трансмутации. Перспективным подходом для решения данной задачи является перевод Am в высшие состояния окисления Am(V) и Am(VI) для последующего экстракционного отделения от Cm(III) и лантаноидов. Для реализации этого подхода опробован ряд окислителей [1–4].

Отдельного внимания заслуживают окислители, которые не образуют растворимых продуктов и тем самым не увеличивают солевой фон раствора. Например, известен способ окисления Am(III) озоном [5], однако его применение ограничено использованием щелочной среды, а при использовании электрохимического метода [6] не удастся добиться селективности при окислении Am(III). В недавней работе [7] рассмотрен метод отделения Am(V), предварительно окисленного с использованием порошка NaBiO_3 , от Cm(III) при экстракции с тетраоктилдигликольамидами, в котором был достигнут коэффициент разделения более 10 000 за один экстракционный контакт. При этом использование данного экстрагента в технологии представляется маловероятным. Ранее в нашей работе [8] показана перспективность метода, состоящего в применении ТБФ

в изопарафиновом разбавителе и несолеобразующего высаливателя — нитрата аммония — для отделения Am в виде его слабоэкстрагируемой формы Am(V) от трехвалентных Cm(III) и лантаноидов.

Известен способ переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в карбонатных растворах (КАРБЭКС-процесс) [9]. По этой причине целесообразно изучить поведение америция, окисленного до Am(VI), в таких растворах. Следует ожидать, что по мере увеличения pH раствора Cm(III) и лантаноиды будут осаждаться из раствора в виде малорастворимых соединений — гидроксидов и гидрокарбонатов, в то время как Am(VI) будет удерживаться в растворе в форме комплекса с карбонат-ионами, как это было показано ранее для U и Pu [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельного раствора актиноид-лантаноидной фракции использовали раствор, содержащий Am(III) (сумма изотопов $^{241}\text{Am} + ^{243}\text{Am}$), $^{244}\text{Cm(III)}$ и 0.017 моль/л Pr(III), который моделировал поведение лантаноидов. Содержание Am в различных степенях окисления в растворах определяли радиометрическим методом на альфа-спектрометре Alpha Analyst (Canberra, США). Содержание Am(III) и Cm(III) в исходном модельном растворе составляло 5.21×10^{-4} и 4.25×10^{-7} моль/л соответственно.

Am(III) окисляли до Am(VI) в растворе 0.1 моль/л HNO_3 , содержащем 0.2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, нагревая раствор при 90°C в течение 20 мин [10].

Для получения Am(V) в раствор вносили 1 мкл 37%-ного H_2O_2 в соответствии с ранее описанной методикой [8]. Содержание Am в различных состояниях окисления и Pr(III) в растворах определяли методом спектрофотометрии (Unicam UV-300, Великобритания) по полосам поглощения Am(III) при 503 и 814 нм, Am(V) при 513 и 717 нм, Am(VI) при 666 и 995 нм и Pr(III) при 592 нм.

В азотнокислый раствор, содержащий Am(VI), Cm(III) и Pr(III), вносили необходимые навески $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и аликвоты 25%-ного NH_4OH (по аналогии с методикой, представленной в работе [11] для UO_2^{2+}). После перемешивания суспензии отделяли раствор от образовавшегося осадка центрифугированием при 15000g на центрифуге CM-50 (ELMI, Латвия). Для оценки pH растворов использовали индикаторную бумагу pH-Fix 0.0–6.0 и 6.0–10.0 (Macherey-Nagel, Германия).

Используемые реагенты имели квалификацию х.ч., а все растворы готовили с использованием бидистиллированной воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Отделение Am(V) от Cm(III) и лантаноидов в аммиачном растворе

После восстановления Am(VI) в 0.1 моль/л азотнокислом модельном растворе пероксидом водорода и добавления 25%-ного раствора NH_4OH для нейтрализации кислоты обнаружено, что Am(V) устойчив в слабощелочном растворе при pH ~8, в то время как трехвалентные Cm и Pr осаждаются в виде гидроксидов. Спектры восстановленного раствора и раствора после осаждения представлены на рис. 1. Согласно данным радиометрии полученного раствора, около 80% Am(V) сохраняется в растворе при практически полном отсутствии Cm(III) и Pr(III).

Следует предполагать, что Am(V) в аммиачном растворе гидролизует и остается в растворе в коллоидном состоянии, о чем свидетельствует его

опалесценция (наклон кривой графика) на рис. 1 (пунктирная линия). Доказательством этого предположения могут служить результаты работы [12], в которой описаны синтезированные гидроксидные соединения Am(V) составов $\text{MAmO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, и $\text{M}_2\text{AmO}_2(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$.

Спустя неделю выдержки гидратированный Am(V) выпадает в виде осадка белого цвета, очевидно, в результате коагуляции и образования частиц большего размера. После его растворения в 0.1 моль/л HNO_3 на спектре (рис. 2) видны характерные пики Am(V) при 515 и 717 нм, а также незначительный пик Am(III) при 503 нм. Следовательно, за время хранения центрифугированного раствора Am выпадает в осадок в форме Am(V) и лишь незначительно восстанавливается до Am(III).

Таким образом, показана возможность использования слабощелочного аммиачного раствора (pH 8) для отделения Am(V) от Cm(III) и РЗЭ. Поскольку в карбонатных растворах устойчивость окисгенированных форм Am(VI) увеличивается, дальнейшее исследование было посвящено изучению возможности отделения Am(VI) от Cm(III) и лантаноидов в аммиачно-карбонатном растворе.

Отделение Am(VI) от Cm(III) и лантаноидов в аммиачно-карбонатных растворах

На рис. 3 приведены спектры исходного раствора 0.1 моль/л HNO_3 , содержащего Am(III), Cm(III) и Pr(III) (сплошная линия), а также этого раствора после окисления Am (пунктирная линия). Из рис. 3 видно, что Am(III) количественно окисляется до Am(VI), о чем свидетельствует отсутствие на спектре (пунктирная линия) полос поглощения Am(III) при 503 и 812 нм и появление полос поглощения Am(VI) при 666 и 995 нм.

После добавления $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4OH к аликвотам полученного раствора Am(VI), Cm(III) и Pr(III) в 0.1 моль/л HNO_3 растворы приобретают коричневую окраску, что указывает на координацию AmO_2^{2+}

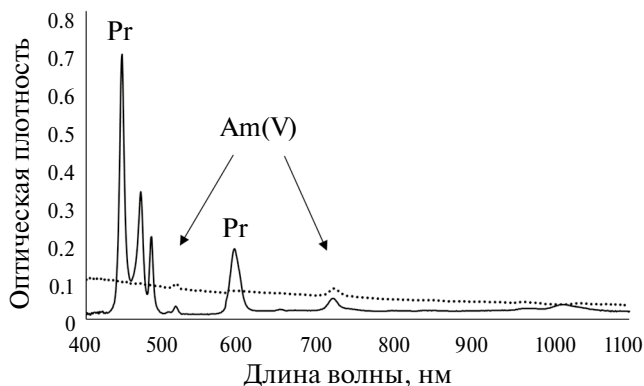


Рис. 1. Спектры исходного раствора Am(V) и Pr(III) в 0.1 моль/л HNO_3 (сплошная линия) и раствора после осаждения Pr(III) (пунктирная линия).

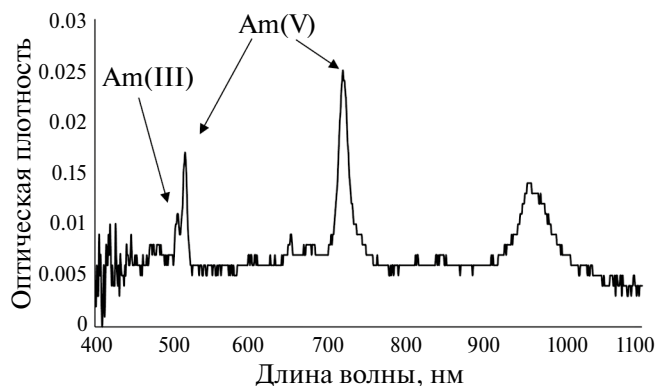


Рис. 2. Спектр водного раствора после растворения осадка америция в 0.1 моль/л HNO_3 .

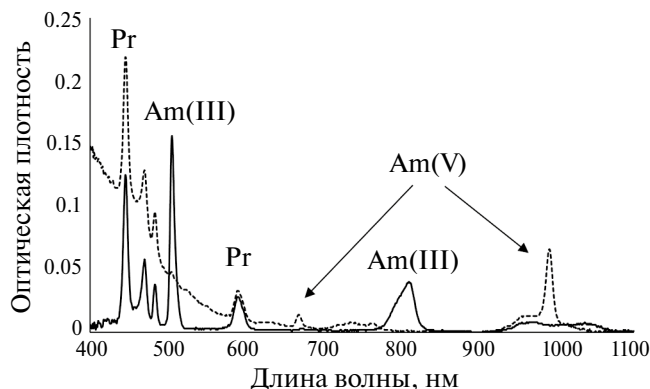


Рис. 3. Спектры исходного раствора Am(III) и Pr(III) в 0.1 моль/л HNO_3 (сплошная линия) и того же раствора после окисления Am(III) до Am(VI) (пунктирная линия).

с карбонат-ионами [13]. При этом pH растворов возрастает до значений ≥ 10 , что приводит к выпадению осадков. Растворы отделяли от осадков последовательным центрифугированием в течение 3, 6 и 9 мин с анализом получаемых центрифугатов (табл. 1). Согласно данным табл. 1, Am практически количественно остается в центрифугате, а центрифугирование в течение суммарно 18 мин позволяет отделить карбонатные осадки Cm(III) и Pr(III), несмотря на различие в содержании $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в исследованных растворах.

После завершения центрифугирования записывали спектры полученных центрифугатов (пример показан на рис. S1 в дополнительных материалах). Спектр полученного центрифугата, содержащего $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4OH (pH ~ 10), имел широкую полосу поглощения, интенсивность которой плавно уменьшалась от 400 до ~ 650 нм. Выраженных полос поглощения Pr(III), а также Am(III) и Am(V) не обнаружено. По-видимому, эта полоса светопоглощения принадлежит карбонатному комплексу Am(VI) [14].

Для определения состояния окисления Am, находящегося в центрифугате, в раствор вносили HNO_3

до pH ~ 1 , которая разрушала $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и нейтрализовала NH_4OH . В результате получали раствор, спектр которого показан на рис. 4 (пунктирная линия). Из спектра видно, что в полученном растворе присутствует Am(VI) с примесью Am(V) за счет частичного восстановления Am(VI), а также незначительное количество Pr(III). Это подтверждает предположение о том, что в центрифугате Am находится в состоянии окисления Am(VI) в виде комплекса состава $(\text{NH}_4)_4[\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3]$, как было определено в работах [14, 15]. Через сутки хранения слабоокислого центрифугата исчезает полоса поглощения в диапазоне от 400 до ~ 650 нм, и Am(VI) количественно восстанавливается до Am(V) (рис. 4, сплошная линия); при этом Am(III) в растворе отсутствует. В растворе также присутствует Pr(III) в количестве $\sim 10\%$ от его содержания в исходном растворе.

Таким образом, можно утверждать, что Am(VI) в карбонатно-щелочных растворах (pH ≥ 10) образует растворимый аммиачно-карбонатный комплекс. В то же время Cm(III) и Pr(III) осаждаются из раствора в виде малорастворимых осадков их карбонатов или гидроксокарбонатов. Результаты

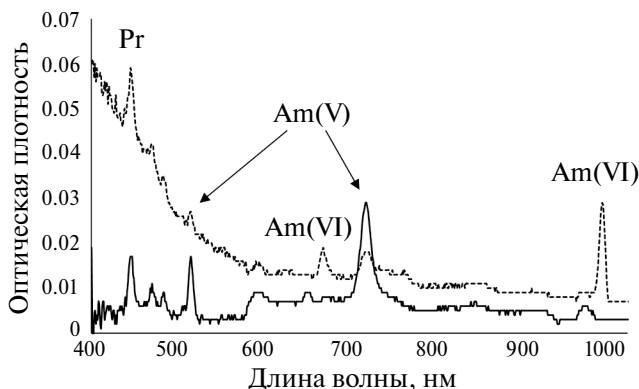


Рис. 4. Спектры центрифугата после нейтрализации карбонатного раствора HNO_3 до pH ~ 1 (пунктирная линия) и того же раствора после 1 сут его хранения (сплошная линия).

Таблица 1. Поведение Am, Cm и Pr(III) в аммиачно-карбонатных растворах в зависимости от времени их центрифугирования

[(NH_4) $_2\text{CO}_3$], М	[NH_4OH], М	$\Sigma t_{\text{цф}}^{\text{а}}$, мин	Содержание актиноидов и Pr(III), % от их содержания в исходном растворе					
			в центрифугате			в осадке		
			Am	Cm	Pr	Am	Cm	Pr
0.74	3.1	3	100	100	н.о. ^б	0	0	н.о.
		9	100	68	н.о.	0	32	н.о.
		18	98	64	30	2	36	70
0.32	3.1	3	99	24	н.о.	1	76	н.о.
		9	97	19	н.о.	3	81	н.о.
		18	96	19	15	4	81	85

^а Суммарное время центрифугирования. ^б н.о. — не определяли.

исследования поведения Am(VI), Cm(III) и Pr(III) в карбонатно-щелочных растворах в зависимости от содержания в них $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4OH представлены в табл. 2. Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

– внесение $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в раствор, содержащий Am(VI), Cm(III) и Pr(III), в отсутствие NH_4OH приводит к выделению указанных катионов в виде осадков их карбонатов;

– при сохранении в растворе постоянной концентрации NH_4OH ~3.1 моль/л и уменьшении концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ от 0.74 до 0.17 моль/л содержание Am(VI) в растворе снижается с 98 до 82% от его исходного содержания, тогда как содержание Cm(III) и Pr(III) снижается до 7 и 11% соответственно;

– при постоянной концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в растворе 0.17 моль/л и уменьшении концентрации NH_4OH с 3.1 до 0.5 моль/л происходит почти трехкратное снижение содержания Am в растворе по сравнению с исходным (с 82 до 31%), при этом Cm и макроколичества Pr(III) переходят в осадок практически количественно;

– при добавлении к исходному азотнокислему раствору $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4OH в количествах 0.32 и 3.1 моль/л соответственно достигаются оптимальные условия для отделения Am(VI) от Cm(III) и Pr(III). При этом до 96% Am(VI), а также до 19% Cm(III) и 15% Pr(III) от их исходных количеств сохраняется в растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам работы установлено, что Am(V) при pH 8 и Am(VI) при pH 10 демонстрируют повышенную устойчивость в аммиачных и аммиачно-карбонатных растворах соответственно, в отличие от Cm(III) и Pr(III), которые осаждаются из растворов при данных значениях pH.

Так, до 80% Am(V) при pH 8 удерживается в растворе в виде гидратированного соединения, предположительно в коллоидной форме, тогда как Cm и Pr в этих условиях осаждаются из раствора в виде малорастворимых гидроксидов. За время хранения раствора гидратированный Am(V) коагулирует и выпадает в осадок белого цвета вероятных составов $\text{MAmO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}_2\text{AmO}_2(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Установлено, что введение в исходный азотнокислый раствор – имитатор актиноид-лантаноидной фракции – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4OH в количествах 0.32 и 3.1 моль/л соответственно позволяет удерживать в растворе до 96% Am(VI), при этом около 85% Cm(III) и Pr(III) переходит в осадок в виде малорастворимых карбонатов и гидроксокарбонатов.

Am(VI) в аммиачно-карбонатном растворе при pH 10 удерживается в виде карбонатного комплекса состава $(\text{NH}_4)_4[\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3]$, аналогично соединениям U и Pu.

Полученные результаты могут быть положены в основу нового метода отделения Am от Cm и осколочных лантаноидов с целью последующей трансмутации Am.

Таблица 2. Поведение Am(VI), Cm(III) и Pr(III) в карбонатно-щелочных растворах в зависимости от содержания в них NH_4OH и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

$[\text{NH}_4\text{OH}]$, моль/л	$[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$, моль/л	Содержание актиноидов и Pr(III), % от их исходного содержания в растворах					
		в центрифугате			в осадке		
		Am	Cm	Pr	Am	Cm	Pr
-	0.87	0	0	0	100	100	100
3.1	0.74	98	64	22	2	46	78
1.8		95	28	30	5	72	70
1.0		83	14	7	17	86	93
0.5		51	3	7	49	97	93
3.1	0.32	96	19	15	4	81	85
	0.17	82	7	11	18	93	89
	0.01	16	0	7	84	100	93
	0.005	18	0	7	82	100	93
1.0	0.03	45	0	6	55	100	94
0.5		13	0	6	87	100	94
1.8	0.17	73	8	7	27	92	93
0.5		31	0	4	69	100	96

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках госзадания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

К работе прилагаются дополнительные материалы: спектр центрифугата (pH ≥ 10), полученного в результате нейтрализации раствора 0.1 моль/л HNO_3 , содержащего Am(VI), Cm(III) и Pr(III), раствором карбоната аммония до pH ~ 10 . <https://doi.org/10.31857/S0033831125010076>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Runde W.H., Mincher B.J.* // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. N 9. P. 5733.
2. *Sinkov S.I., Lumetta G.J.* // Radiochim. Acta. 2015. Vol. 103. P. 541.
3. *Kulyako Yu.M., Malikov D.A., Trofimov T.I., Perevalov S.A., Pilyushenko K.S., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F.* // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. N 5. P. 581.
4. *Khvorostinin E.Yu., Osin P.A., Trofimov T.I., Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E.* // At. Energy. 2023. Vol. 134. N 5–6. P. 338.
5. *Zsabka P., Wilden A., Van Hecke K., Modolo G., Verwerft M., Cardinaels T.* // J. Nucl. Mater. 2023. Vol. 581. Article 154445.
6. *Dares C.J., Lapidus A.M., Mincher B.J., Meyer T.J.* // Science. 2015. Vol. 350. P. 652.
7. *Wang Z., Dong X., Yan Q., Chen J., Xu C.* // Anal. Chem. 2022. Vol. 94. N 22. P. 7743.
8. *Osin P.A., Trofimov T.I., Pilyushenko K.S., Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F.* // Radiochemistry. 2023. Vol. 65. N 2. P. 213.
9. *Stepanov S.I., Boyarintsev A.V., Vazhenkov M.V., Myasoedov B.F., Nazarov E.O., Safiulina A.M. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 9. P. 1949.
10. *Мясоедов Б.Ф., Молочникова Н.П., Лебедев И.А.* // ЖАХ. 1971. Т. 26. № 10. С. 1984.
11. *Палей П.Н.* Аналитическая химия урана. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 262.
12. *Tananaev I.G.* // Sov. Radiochem. 1990. Vol. 32. P. 305.
13. *Runde W.H., Schulz W.W.* // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Dordrecht: Springer, 2010. P. 1341.
14. *Bourges J.Y., Guillaume B., Koehly G., Hobart D.E., Peterson J.R.* // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22. P. 1179.
15. *Goff G.S., Long K.M., Reilly S.D., Jarvinen G.D., Runde W.H.* // 36th Actinide Separations Conf. Chattanooga, 22.05.2012.

Separation of Am (V,VI) from Cm(III) and Pr(III) in Ammonia and Ammonium Carbonate Media

P. A. Osin*, T. I. Trofimov, Yu. M. Kulyako, S. E. Vinokurov, and B. F. Myasoedov

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 19, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: Posingehi@rambler.ru*

Received November 22, 2024; revised January 14, 2025; accepted January 16, 2025

New approaches to the selective isolation of Am from the actinide–lanthanide fraction of high-level wastes with preliminary oxidation of Am(III) to Am(V) and Am(VI) using ammonia and ammonia–carbonate media are proposed. It was found that, when ammonium hydroxide is added to a 0.1 M HNO_3 solution containing Am(V), Cm(III) and Pr(III) (as a mimic of the behavior of lanthanides) to pH ~ 8 , AmO_2^+ shows increased stability and is retained in solution up to 80%, and Cm(III) and Pr(III) in the form of poorly soluble compounds precipitate. It was also found that, in ammonia–carbonate solutions at pH ~ 10 , up to 96% of the initial amount of Am(VI) is retained in the solution, and Cm(III) and Pr(III) precipitate to 85%.

Keywords: americium, curium, lanthanides, praseodymium, oxidation, ammonium persulfate, ammonia carbonate solution, precipitation, separation