

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE



TEZE K DISERTAČNÍ PRÁCI

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra jaderné chemie

Kamila Šťastná

VÝVOJ POSTUPŮ PRO SEPARACI Cm OD Am

Doktorský studijní program: Aplikace přírodních věd
Studijní obor: Jaderná chemie

Teze disertace k získání akademického titulu "doktor", ve zkratce "Ph.D."

Praha, červenec 2015

Disertační práce byla vypracována v kombinované formě doktorského studia na katedře jaderné chemie Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze.

Uchazeč: Mgr. Kamila Šťastná
Katedra jaderné chemie
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT
Břehová 7, 115 19 Praha 1

Školitel: prof. Ing. Jan John, CSc.
Katedra jaderné chemie
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT
Břehová 7, 115 19 Praha 1

Školitel-specialista: Ing. Mojmír Němec, Ph.D.
Katedra jaderné chemie
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT
Břehová 7, 115 19 Praha 1

Oponenti: doc. Ing. Zdeněk Řanda, DrSc. (ÚJF AV ČR Řež)
RNDr. Mária Bubeníková, Ph.D. (ÚJV Řež)

Teze byly rozeslány dne:

Obhajoba disertace se koná dne v hod.
před komisí pro obhajobu disertační práce ve studijním oboru Jaderná chemie
v zasedací místnosti č. Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT
v Praze.

S disertací je možno se seznámit na děkanátě Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze, na oddělení pro vědeckou a výzkumnou činnost, Břehová 7, Praha 1.

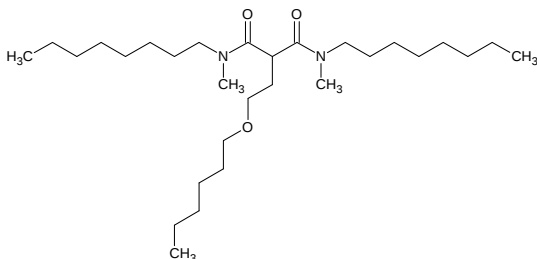
prof. Ing. Viliam Múčka, DrSc.
předseda komise pro obhajobu disertační práce
ve studijním oboru
Jaderná chemie
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Břehová 7, Praha 1

1. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

Vzájemná separace americia a curia nabývá v současnosti na významu v souvislosti s přepracováním vyhořelého jaderného paliva, plánováním výstavby hlubinných úložišť a koncepcí nových generací jaderných reaktorů. Dosavadní metody vzájemné separace těchto dvou prvků využívaly především postupů iontové výměny a kapalinové extrakce. Na iontoměničích jsou tyto prvky separovány ve svém nejběžnějším mocenství (III). Nevýhodou těchto postupů jsou především nízké separační faktory (1,2–2,7) a nestabilita nosného skeletu a funkčních skupin. Kapalinově extrakční, případně extrakčně chromatografické metody využívají k separaci vyšších oxidačních stavů americia (V, VI, IV). Tyto oxidační stavy jsou však velmi nestálé, což klade zvýšené nároky na rychlost procesu a čistotu použitých materiálů a zařízení.

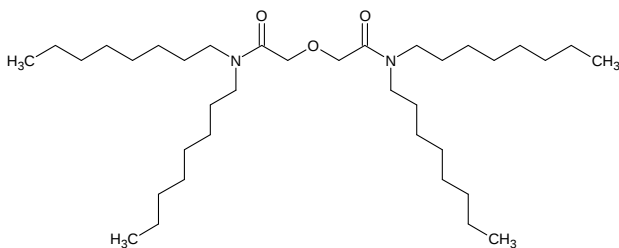
V současné době jsou v Evropě vyvíjeny postupy separace kapalinovou extrakcí bez použití oxidace americia, kdy nízký separační faktor je zvýšen přítomností komplexačního činidla ve vodné fázi. EXAM proces, vyvíjený ve Francii za účelem oddělení Am od Cm a štěpných produktů z rafinátu z PUREX procesu, používá k separaci americia od curia a těžších lanthanoidů dvojdonorového malonamidového extrakčního činidla N,N'-dimethyl-N,N'-dibutylhexylethoxymalonamidu (DMDOHEMA), který přednostně extrahuje americium(III), a ve vodě rozpustné obdoby trojdonorových diglykolamidových extrakčních činidel N,N,N',N'-tetraethyldiglykolamidu (TEDGA), který tvoří pevnější komplexy s curiem(III). Americium a lehčí lanthanoidy jsou v mnohastupňovém procesu odděleny extrakcí (16 stupňů) směsí $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ DMDOHEMA a $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ HDEHP v TPH z rafinátu upraveného na obsah kyseliny dusičné minimálně 4 mol l^{-1} a přísadkou komplexačního činidla $0,033 \text{ mol l}^{-1}$ TEDGA s následným promytím (dalších 16 stupňů) nasycené organické fáze $0,065 \text{ mol l}^{-1}$ TEDGA v $4,6 \text{ mol l}^{-1}$ HNO_3 .

V rafinátu zůstává po extrakci curium a těžší lanthanoidy. Separační faktor mezi Am(III) a Cm(III) se v tomto systému pohybuje kolem 2,2 (Rostaing, 2012; Montuir, 2012).



Obr. 1 DMDOHEMA

AmSel proces vyvíjený v Německu využívá trojdonorového diglykolamidového extrakčního činidla N,N,N',N'-tetraoktyldiglykolamidu (TODGA), který přednostně extrahuje curium(III), a komplexačních činidel ze skupiny vodě rozpustných sulfonovaných čtyřdonorových bistriazinylbipyridinových (BTBP) sloučenin, které tvoří pevnější komplexy s americiem(III). Při extrakci An(III) a Ln $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ TODGA + 5% vol. 1-oktanol v TPH z 18 mmol l^{-1} 6,6'-bis(5,6-di(3-sulfofenyl)-[1,2,4]triazin-3-yl)-2,2'-bipyridinu ($\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$) v HNO_3 byl pro koncentraci kyseliny dusičné v rozmezí 0,55 až $0,7 \text{ mol l}^{-1}$ zaznamenán separační faktor mezi Cm(III) a Am(III) 2,5 (Beele, 2013).



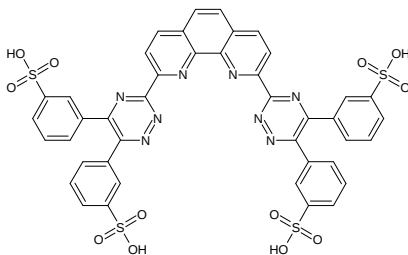
Obr. 2 TODGA

2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertační práce bylo na základě studia literatury a v souvislosti se zkušenostmi a výzkumem v oblasti separačních metod na Katedře jaderné chemie FJFI ČVUT vypracovat metodiku pro studium vzájemné separace americia a curia pomocí extrakční chromatografie a navrhnout a otestovat postup pro separaci curia od americia s využitím moderních extrakčních a komplexotvorných činidel.

3. METODY ZPRACOVÁNÍ

EXAm a AmSel procesy se staly základem pro vývoj extrakčně chromatografických postupů separace curia od americia, v nichž byla kapalná fáze nahrazena pevným sorbentem obsahujícím modifikovaný polyakrylonitril jako pojící polymer. Byly navrženy dva systémy: sorbent DMDOHEMA-PAN – roztok TEDGA v kyselině dusičné a sorbent TODGA-PAN – roztok 3,3',3'',3'''-[3-(1,10-fenantrolin-2,9-diyl)-1,2,4-triazin-5,5,6,6-tetrayl]tetrabenzensulfonové kyseliny ((PhSO₃H)₂-BTPhen) v kyselině dusičné. Pro tyto systémy byly ve vsádkových experimentech stanoveny závislosti hmotnostních rozdělovacích poměrů a separačních faktorů na koncentraci kyseliny dusičné a komplexačního činidla a rychlost zachytu americia a curia na sorbentu. Na základě výsledků vsádkových experimentů byly navrženy a provedeny kolonové experimenty.



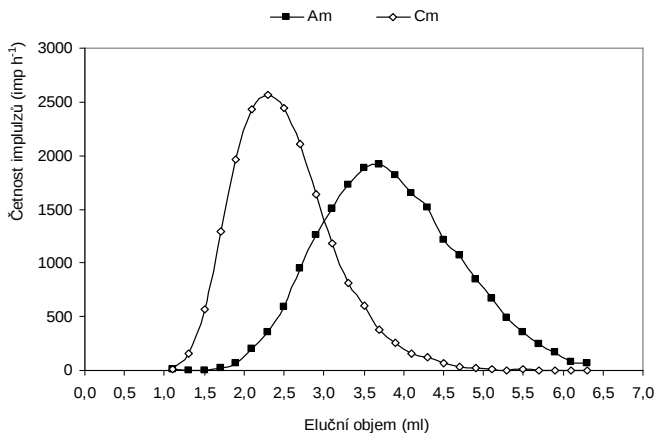
Obr. 3 (PhSO₃H)₂-BTPhen

4. VÝSLEDKY

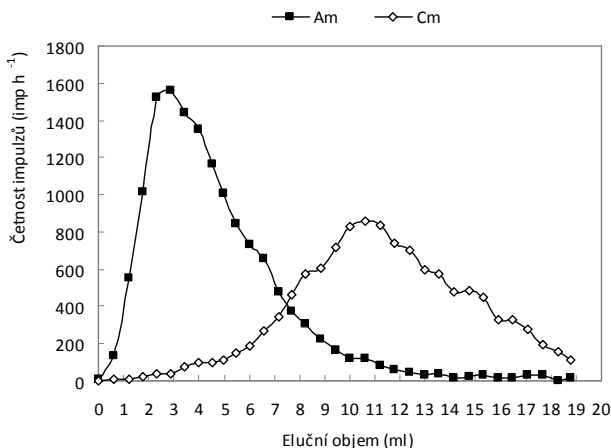
Rychlost záchytu Am(III) a Cm(III) na sorbentu DMDOHEMA-PAN z roztoků TEDGA v HNO_3 je vysoká, k ustanovení rovnováhy dochází za méně než 10 minut. Hodnoty D_g se ve studovaném rozmezí 0,4 až 5 mol l^{-1} HNO_3 pro 0,01 mol l^{-1} TEDGA pohybují v řádech jednotek až desítek ml g^{-1} a vykazují nárůst s rostoucí koncentrací kyseliny dusičné v rozmezí 2 až 5 mol l^{-1} , ale pokles v rozmezí 0,4 až 2 mol l^{-1} způsobený patrně sorpcí iontů An^{3+} , případně celých komplexů na matici PANu při nižších kyselostech. Hodnoty D_g stanovené pro rozmezí 0,001 až 0,02 mol l^{-1} TEDGA při koncentraci 4 mol l^{-1} HNO_3 s rostoucí koncentrací TEDGA klesají a pohybují se v řádu jednotek ml g^{-1} . Nejvyššího separačního faktoru $1,8 \pm 0,2$ bylo dosaženo pro kapalnou fázi o složení 0,01 mol l^{-1} TEDGA a 4 mol l^{-1} HNO_3 , kdy hodnoty D_g byly (31 ± 2) ml g^{-1} pro Am(III) a (17 ± 2) ml g^{-1} pro Cm(III). Experiment na koloně o objemu lože 0,82 ml využívající tohoto složení elučního roztoku potvrdil hodnoty D_g a SF dosažené ve vsádkových experimentech. Rozlišení píků však nebylo dostatečné k úplné separaci, frakce obsahující 60 % Am(III) obsahovala též 6 % Cm(III). Dalšího zvýšení čistoty by mohlo být dosaženo prodloužením kolony nebo opětovným dělením smíšených frakcí na koloně.

Rychlost záchytu Am(III) a Cm(III) na sorbentu TODGA-PAN z roztoků $(\text{PhSO}_3\text{H})_2\text{-BTPhen}$ v HNO_3 je pomalejší, k dosažení zdánlivé rovnováhy dochází během 1 hodiny, poté následuje pozvolný nárůst sorbovaných frakcí během dalších několika hodin. Hodnoty D_g se ve studovaném rozmezí 0,1 až 0,7 mol l^{-1} HNO_3 pro 0,003 mol l^{-1} $(\text{PhSO}_3\text{H})_2\text{-BTPhen}$ pohybují v řádech jednotek až stovek ml g^{-1} pro Am(III) a desítek až tisíců pro Cm(III) a vykazují nárůst s rostoucí koncentrací kyseliny dusičné. Hodnoty D_g stanovené pro rozmezí 0,0001 až 0,006 mol l^{-1} $(\text{PhSO}_3\text{H})_2\text{-BTPhen}$ při koncentraci 0,3 mol l^{-1} HNO_3 s rostoucí koncentrací $(\text{PhSO}_3\text{H})_2\text{-BTPhen}$

klesají a pohybují se v řádu desítek až tisíce ml g^{-1} . Použití $(\text{PhSO}_3\text{H})_2\text{-BTPhen}$ obsahujícího fenantrolinový skelet namísto $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ vedlo k nárůstu separačního faktoru z hodnoty 2,5 (Beele, 2013) na $4,2 \pm 0,3$ při složení vodné fáze $0,006\text{mol l}^{-1}$ $(\text{PhSO}_3\text{H})_2\text{-BTPhen}$ v $0,3\text{mol l}^{-1}$ HNO_3 . Tato hodnota je jedna z nejvyšších doposud dosažených při separaci Am(III) a Cm(III). Experiment na koloně o objemu lože 0,50 ml za použití $0,003\text{mol l}^{-1}$ $(\text{PhSO}_3\text{H})_2\text{-BTPhen}$ v $0,3\text{mol l}^{-1}$ HNO_3 jako elučního roztoku potvrdil hodnoty D_g a SF dosažené ve vsádkových experimentech. Rozlišení píků bylo lepší než v případě systému DMDOHEMA-PAN – TEDGA, frakce obsahující 80 % Am(III) obsahovala též 8 % Cm(III).



Obr. 4 Eluční křivka separace Cm(III) od Am(III)
v systému DMDOHEMA-PAN – $0,01\text{mol l}^{-1}$ TEDGA v 4mol l^{-1} HNO_3
(kolonka 4x65 mm; objem lože 0,82 ml; hmotnost sorbentu 0,120 g;
průtok $0,1\text{ ml min}^{-1}$)



Obr. 4 Eluční křivka separace Cm(III) od Am(III)
v systému TODGA-PAN – 0,003mol l⁻¹ (PhSO₃H)₂-BTPhen v 0,3mol l⁻¹ HNO₃
(kolonka 4,7x29 mm; objem lože 0,50 ml; hmotnost sorbentu 0,060 g;
průtok 0,6 ml h⁻¹)

5. ZÁVĚR

Oba studované extrakčně chromatografické systémy – sorbent DMDOHEMA-PAN – roztok TEDGA v kyselině dusičné a sorbent TODGA-PAN – roztok (PhSO₃H)₂-BTPhen v kyselině dusičné – prokázaly, že je možné oddělit curium od americia v jednodušším provedení a za menší produkce sekundárních odpadů než vykazují postupy kapalinově extrakční.

Seznam v tezích použité literatury

BEELE, B. B., BREMER, A., GEIST, A., MAGNUSSON, D., MALMBECK, R., MODOLO, G., MÜLLICH, U., PANAK, P. J., RUFF, C. M., WILDEN, A. (2013). *Separation of long-lived minor actinides*. In: Annual Report 2012. Karlsruhe: Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Nuclear Waste Disposal. pp. 61–65 [Scientific Report-Nr. KIT-SR 7655].

MONTUIR, M., PACARY, V., SOREL, C., BARON, P., BOLLESTEROS, M-J., COSTENOBLE, S., ESPINOUX, D., HÉRÈS, X., RASTAING, C. (2012). Sensitivity of americium and curium splitting flowsheet and running procedure. *Procedia Chem.*, 7, 275–281.

ROSTAING, C., POINSSOT, C., WARIN, D., BARON, P., LORRAIN, B. (2012). Development and validation of the EXAm separation process for single Am recycling. *Procedia Chem.*, 7, 367–373.

Seznam prací disertanta vztahujících se k disertaci

Šťastná, K., John, J., Šebesta, F., Vlk, M. (2015). Separation of curium from americium using composite sorbents and complexing agent solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 304, 349–355.

Šťastná K. (2011). Separation of Curium from Americium. In: *41^{èmes} Journées des Actinides - Programme and Proceedings*. Stará Lesná, 9–12 April, 2011. Bratislava: Slovenská fyzikálna spoločnosť, pp. 93–94.

Šťastná K., Fiala V., John J. (2010). Preparation of samples for alpha-spectrometry by direct evaporation of extracted species. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 286, 735–739.

Šťastná K. (2010). Možnosti vzájemné separace americia a curia. In: *Přednášky semináře Radioanalytické metody IAA 09*. Praha, 1.–2. července 2009. Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, str. 40–47.

SUMMARY

Separation of curium from americium is now in concern relating new generations of nuclear reactors development, deep-underground repositories planning and spent nuclear fuel reprocessing. Until recently studied processes employed mainly ion exchange, for which low separation factors are characteristic, and solvent extraction requiring the presence of americium higher oxidation states, which are instable. Nowadays two solvent extraction processes employing complexing agents in aqueous phase and not using americium oxidation are under the development in Europe. The EXAm process uses the malonamide extracting agent DMDOHEMA and TEDGA, the hydrophilic analogue of diglycolamide extracting agents. The AmSel process uses diglycolamide extracting agent TODGA and sulphonated BTBP complexing agent. The two processes became the bases for development of extraction chromatography systems for separation of Cm(III) from Am(III). In relation with the experience and research conducted at the Department of Nuclear Chemistry of CTU, the composite sorbents with polyacrylonitrile binding matrix has been selected to replace the organic phases. The influence of nitric acid and complexing agent concentrations on weight distribution coefficients and separation factor and Am(III) and Cm(III) uptake kinetics have been determined in batch experiments. The highest SF in DMDOHEMA-PAN – TEDGA in HNO_3 system had a value of 1.8. SF from batch experiments in TODGA-PAN – $(\text{PhSO}_3\text{H})_2\text{-BTPhen}$ in HNO_3 system reached a value of 4, which is one of the highest for the separation of these two elements in trivalency. Column experiments in these systems confirmed the values from the batch experiments. Both extraction chromatography systems studied show the possibility of Cm separation from Am under simpler conditions and with smaller secondary waste production comparing to solvent extraction processes.

