|  |  |
| --- | --- |
| Курс:  | Основы радиохимии |
| Модуль 5:  | Выделение радионуклидов из растворов ионообменным методом |

|  |  |
| --- | --- |
| Автор | Макасеев Юрий Николаевич, к.х.н., доцент |
|  | Муслимова Александра Валерьевна, к.х.н. |
| Рецензенты |  |
|  |  |
|  |  |

|  |  |
| --- | --- |
| Длительность(рекомендуемая) | 3,5 часа |
|  |  |
| Главная цель | По окончании изучения темы обучаемый будет иметь общие сведения овыделении радионуклидов из растворов ионообменным методом |
|  |  |
| Промежуточные цели | * Иметь общие сведения о строении и классификации ионитов
* Знать основы равновесия ионного обмена
* Объяснять влияние различных факторов на равновесие катионного и анионного обмена
* Назвать основные технические характеристики ионитов
 |

5.1 Общие понятия

Иониты бывают неорганические (минеральные и синтетические) и органические.

Впервые иониты были синтезированы в 1935 г Б.А. Адамсом и Г.Л. Холмсом.

Требования к ионитам:

* полная нерастворимость в воде и водных растворах;
* высокая химическая стойкость к растворам кислот, оснований и солей;
* высокая ионообменная емкость;
* высокая физико-механическая прочность.

***Иониты*** – твердые, практически нерастворимые в воде, в кислых, щелочных, солевых, а также органических средах, природные или искусственные материалы, способные к ионному обмену, с помощью которых из растворов можно извлекать различные катионы и анионы.

Ионит образуется следующим образом. К стиролдивинилбензольному кольцу или фенолформальдегидному каркасам прикрепляются функциональные группы (например, –SO3H), состоящие из фиксированного иона (SO3–) и противоиона (H+).

По степени диссоциации иониты различают на:

1) катиониты:

* сильнокислые (–SO3H, –PO3H2);
* слабокислые (–COOH);

2) аниониты:

* сильноосновные (четвертичные аммониевые основания $\overbar{≡}$NOH);
* слабоосновные (первичные –NH2, вторичные =NH и третичные амины ≡N).

***Классификация ионитов по Никольскому*** графически представлена на рис. 5.1.

***1 класс.*** Проявляют свойства сильных кислот или оснований; обменная емкость максимальна и постоянна в широком интервале рН (кривая 1 на рис. 5.1).

***2 класс.*** Проявляют свойства слабых кислот или оснований; обменная емкость максимальна только при определенном значении рН, высоком для катионитов и низком для анионитов (кривая 2 на рис. 5.1).

***3 класс.*** Иониты смешанного типа, которые проявляют свойства смеси сильной и слабой кислот или оснований; имеют два предельных значения обменной емкости (кривая 3 на рис. 5.1).

***4 класс.*** Ведут себя подобно смеси многих кислот или оснований различной силы; обменная емкость постепенно изменяется в широком интервале рН.



Рис. 5.1. Зависимость обменной емкости от рН раствора

5.2 Синтез ионитов

Порядок синтеза ионитов на основе фенолформальдегидных смол:

1) образование линейной цепи:



2) сшивка линейного полимера.



Синтез полистирольной матрицы:

1) образование линейной цепи:



2) образование объемного каркаса:



Далее гранулы сульфируют концентрированной серной кислотой, в результате чего образуются кислоты с функциональной группой –SO3H.

Функциональные группы четвертичного аммониевого основания получают следующим образом:



Основные характеристики ионообменных смол:

1) марка (АВ 17-8 – анионит высокоосновный, №17, 8% дивинилбензола; КБ – катионит карбоксильный, слабокислый; КФ – катионит фосфорнокислый, сильнокислый;

2) размер зерна (размер зерен колеблется в пределах 0,5-2,0 мм);

3) набухание, которое характеризуется коэффициентом набухания *Кн*:

 .

Данная характеристика зависит от количества дивинилбензола (1-25%);

4) обменная емкость; в паспорте указывается полная обменная емкость, то есть максимальное количество ионов, которое может быть поглощено сорбентом при его насыщении (мг/г с.см.; мг-экв/г с.см., где с.см. – сухая смола).

5.3 Равновесие ионного обмена

Реакция ***катионного обмена***:

.

Константа ионного обмена *К*:

 .

где *aX* – активность компонента Х.

Уточненная концентрационная константа ионного обмена:

 .

где *СX* – концентрация компонента Х;

*γХ* – коэффициент активности компонента Х.

Повысить извлечение натрия из растворов можно за счет:

* контроля за рН раствора;
* константа обмена, как правило, возрастает с увеличением заряда иона. Например, для катионита КУ-2 константа обмена для однозарядного иона примерно равна 1, а для 3-х зарядного 10.

***Анионный обмен***. В солянокислых средах имеет место реакция:

.

Переведем анионит в Сl-форму:

 ,

 ,



С ростом концентрации ионов Cl– в растворе концентрация комплексного иона [UO2Cl3]– в растворе растет и при концентрации соляной кислоты более 7 М весь уран находится в виде комплекса [UO2Cl3]–. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Cl– в растворе происходит увеличение заряда анионного комплекса [UO2Cl4]2– , но при этом концентрация урана в фазе анионита будет уменьшаться. Константа обмена аналогична катионному обмену.

5.4 Селективность ионного обмена

Селективность ионного обмена определяется двумя факторами:

1) валентностью и радиусом обменивающихся ионов в гидратированном состоянии;

2) структурой ионита, степенью набухания, гидратацией ионогенных групп и степенью диссоциации.

С ростом удельного заряда степень его гидратации возрастает, и селективность по отношению к сорбенту падает. Это характерно для сильнокислых катионитов.

Для сульфокатионита ряд селективности имеет следующий вид:

.

Для слабокислого (карбоксильного) катионита ряд селективности выглядит следующим образом:

.

Обращение рядов селективности объясняет ***теория электростатического взаимодействия Айзенмана***.

Так, сульфогруппы принадлежат к числу групп со слабым силовым полем и имеют большой размер, поэтому энергия Гиббса *ΔG* определяется энергией гидратации противоиона по формуле:

.

Так как , то , следовательно возможен процесс замещения ионов калия ионами натрия в ионите.

Карбоксильные группы слабокислого катионита из-за малых размеров имеют сильное поле и удерживают ионы малого размера Na+ прочнее чем ионы К+, поэтому ряд сродства обращается на противоположный:

.

Селективность ионита к ионам также уменьшается с увеличением склонности иона к гидратации. Менее гидратированные ионы, большего размера или меньшего заряда будут преимущественно переходить в фазу ионита, поэтому сродство меняется в ряду:

.

Для многоатомных анионитов степень гидратации зависит не только от размера, но и от структуры, то есть от наличия гидрофильных групп определяющих взаимодействие с молекулами воды. Вещества гидрофобные не смачиваются водой. В одной группе периодической системы селективность многоатомных анионов уменьшается с возрастанием основности анионов, а она возрастает с увеличением атомного номера:

,

.

5.5 Кинетика ионного обмена

Для внешнедиффузионной области скорости отдельных стадий (смотри рис. 5.2) будут соотносится следующим образом:

 .

Тогда скорость процесса будет определяться уравнением:

,

где *К* – константа скорости;

 Ср-р – концентрация сорбируемого иона в растворе;

 Сп – концентрация сорбируемого иона на поверхности ионита.

Для частиц, близких к молекулам, коэффициент диффузии может быть определен как:

 ,

где *d* – диаметр частиц;

*μ* – вязкость раствора.

Для внутридиффузионной области скорости отдельных стадий будут соотносится следующим образом:

.

Тогда скорость процесса будет определяться уравнением:

,

,

,

где *R* – радиус зерна ионита;

 – концентрация иона в насыщенном сорбенте;

– концентрация иона в ионите к моменту времени *τ*;

 – концентрация иона в сорбенте;

 – концентрация иона в растворе.



Рис. 5.2. Схема ионного обмена

Так как практически для всех реакций ионного обмена скорость химической реакции высока, а зерно ионита имеет макропористую структуру (содержание дивинилбензола 8 %) и малый диаметр (1-2 мм), что обеспечивает высокую скорость диффузии внутри зерна ионита, то скорость ионного обмена будет определяться внешней диффузией.

5.6 Динамика ионного обмена

Если сорбцию проводить в колонке, пропуская раствор через неподвижный слой сорбента, то концентрация сорбируемого иона в растворе на выходе из колонки будет изменяться в соответствии с рисунком выходной кривой сорбции, представленном на рис. 5.3. Это график изменения концентрации сорбируемого иона в фильтрате в зависимости от объема пропущенного раствора.



Рис. 5.3. Выходная кривая сорбции

Площадь, равная сумме площадей *S1* и *S2* соответствует количеству сорбируемого иона в слое ионита:

.

где *S1* – соответствует количеству сорбируемого иона до проскока.

С целью наиболее полного использования обменной емкости ионита в колонне на практике устанавливают последовательно три колонны, две из которых сорбируют ион, а третья находится на регенерации.

 Угол наклона выходной кривой сорбции (рис. 5.4) зависит от ряда факторов.



Рис. 5.4. Виды кривых сорбции

Обострению фронта кривой (кривая 1 на рис. 5.4) способствуют:

1) увеличение скорости ионного обмена за счет:

* уменьшения радиуса зерна ионита;
* уменьшения количества дивинилбензола в ионите;
* увеличения температуры;

2) уменьшение скорости потока исходного раствора;

3) уменьшение концентрации сорбируемого компонента в исходном растворе.

5.7 Демонстрационный эксперимент «Разделение урана и тория на ионите»

Цель демонстрационного эксперимента: отделить уран от дочернего продукта – тория-234 методом ионного обмена при помощи анионита марки АВ-17х8.

5.7.1 Теоретическое введение

Разделение 23892U и 23490Тh основано на различии в их комплексообразовании.

Уран (VI) в растворах хлористоводородной кислоты с концентрацией выше 6 М образует прочный анионный комплекс UO2Cl42-, а торий в этих условиях комплексов не образует и остается в растворе в виде катиона.

Для ионообменного разделения используем анионит АB-17х8 в С1- - форме. В данном эксперименте используем анионит АВ-17х8 .

В его названии буквы АВ обозначают анионит высокоосновный, 17 - порядковый номер в серии анионитов, а цифра 8 отражает содержание (в весовых процентах) мономера - дивинилбензола (ДВБ) в исходной смеси для синтеза анионита. Ионит АВ-17х8 с 8 *%* ДВБ относится к числу анионитов со средней степенью сшитости.

Поскольку анионит высокоосновный, в активной группе у него находится катион четвертичного аммониевого основания R4N+ и формулу соли аниони­та с анионом А можно схематично записать в виде R4N+А- или просто R4NА.

При пропускании через этот анионит раствора, содержащего уран и торий в 7 М растворе HCl, анионный комплекс урана (VI) сорбируется анионитом, а торий остается в фильтрате.

Реакцию анионообменной сорбции U(VI) из солянокислых сред можно записать в виде уравнения 1, а реакцию комплексообразования в фазе ионита представить уравнением 2:

$$UO\_{2}Cl\_{2}+2Cl^{-}⇔\left[UO\_{2}Cl\_{4}\right]^{2-}$$

$2R\_{4}NCl+\left[UO\_{2}Cl\_{4}\right]^{2-}\leftrightarrow $ $\left(R\_{4}N\right)\_{2}UO\_{2}Cl\_{4}+2Cl^{-}$ (1)

$2R\_{4}NCl+UO\_{2}Cl\_{2}^{0}\leftrightarrow \left(R\_{4}N\right)\_{2}UO\_{2}Cl\_{4}$ (2)

Уран десорбируется с анионита при промывке водой, так как в этих условиях анионный комплекс UO2С142- и нейтральный комплекс UO2С120 диссоциируют на свободные ионы. Это приводит к полному сдвигу равновесий реакций (1) и (2) в левую сторону.

β – активный изотоп тория-234 является дочерним продуктом α – активного материнского изотопа урана-238, что позволяет определить чистоту разделения урана от тория путем измерения β – активности проб полученных растворов.

5.7.2 Порядок выполнения эксперимента

При выполнении разделения урана и тория понадобятся следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, материалы и реактивы: весы аналитические; пипетки вместимостью 5; 10 см3; уранилнитрат, тв.; соль квалификации Ч; хлористоводородная кислота квалификации Ч; хлористоводородная кислота квалификации Ч 7М раствор; анионит AB-I7х8 в Cl- – форме; колонка сорбции диаметром 10 мм и высотой 25 см; азотная кислота квалификации Ч 1н раствор; стаканы термостойкие объемом 50 см3; вода дистиллированная.

Перед началом работы анионит AB-I7х8 в Cl- – форме промывается в ионообменной колонке 7 М раствором HCl со скоростью 2 капли в секунду. Объем 7 М раствора кислоты, необходимый для промывки колонки, равен трем колоночным объемам. Далее готовится солянокислый раствор уранилхлорида из нитрата уранила, так как комплексный анион уранилхлорида более прочный и образуется при значительно меньших концентрациях хлорид – иона, чем с нитрат-ионом. С этой целью навеска UO2(NO3)2, содержащая ~ 100 мг урана, помещается в термостойкий стаканчик объемом 50 мл и 2 раза выпаривается досуха с концентрированной НС1. Сухой остаток растворяется в 10 мл 7 М раствора HCI. Подготовленный раствор пропускается через ионообменную колонку в течение 30 минут, при этом весь уран сорбируется анионитом и он остается в колонке, а весь фильтрат, содержащий торий, собирается в термостойкий стакан.

В этот же стакан колонкой промывается 30 мл 7 М раствора HCl для удаления раствора из межзеренного пространства, оставшегося в колонке. При этом уранилхлоридный комплекс сохраняется в ионите. Собранный раствор упаривается в термостойком стакане досуха. Сухой остаток, содержаний 23490Th , растворяется в 5 мл I н раствора HNO3. Отбирается на мишень 0,2 мл раствора и определяется его β – активность.

Уран из колонки элюируется 30 мл дистиллированной водой. При этом уранилхлоридный комплекс диссоциирует и вымывается из колонки, окрашивая раствор в лимонно желтый цвет.

Раствор, содержащий уран, упаривается досуха. Остаток растворяется в 5 мл I н раствора HNO3, отбирается на мишень 0,2 мл раствора и определяем его β – активность.

Сравнивая β – активности проб двух растворов: урансодержащего и торийсодержащего, делается вывод о чистоте их ионообменного разделения.

Рассчитывается процент перехода тория в органическую фазу по формуле:

$$P=\frac{А\_{2}V\_{2}∙100}{А\_{1}V\_{1}+А\_{2}V\_{2}}, \%$$

где V1 – объем растворов после стадии сорбции и промывки, мл; V2 – объем раствора после стадии десорбции, мл; А1 и А2 – удельные активности соответствующих растворов, имп/100с·мл.

При помощи бета-счетчика измеряется:

1) скорость счета пустых мишеней («фон»);

2) скорость счета мишеней с нанесенным веществом.

Каждое измерение повторяется не менее трех раз, делятся полученные значения на величину экспозиции (100 с) и объем аликвоты на анализ (0,2 мл) и рассчитывается среднее арифметическое значение.

В таблицу 5.1 заносятся полученные усредненные результаты.

После этого вычитается из скорости счета мишени с веществом скорость счета пустой мишени. Получается скорость счета для вещества. Результаты также заносятся в таблицу 5.1.

Суммарный объем растворов после стадии сорбции и промывки: V1 = 49 мл, после стадии десорбции V2 = 29 мл.

Теперь определяется величина захвата тория в «урановый концентрат».

$$P=\frac{А\_{1}V\_{1}∙100}{А\_{1}V\_{1}+А\_{2}V\_{2}}=\frac{0,05∙29∙100}{4,30∙49+0,05∙29}=0,7\%$$

Таблица 5.1. Результаты средней из трех измерений активности проб

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Раствор | Скорость счета, имп. / (100 с · мл) | имп./с |
| Мишень | Мишень с веществом | Вещество | Вещество |
| 1) торийсодержащий | 354 | 440 | 86 | 4,30 |
| 2) урансодержаший | 342 | 343 | 1 | 0,05 |

Таким образом проводится разделение урана и тория методом ионного обмена.

Уран перешел в твердую фазу анионита, а торий - остался в водном растворе.

Степень захвата тория («загрязнения») в уран-содержащий раствор составила величину менее 1 %.