

**Методы выделения и  
разделения радионуклидов**

Макасеев Ю.Н.  
доцент, к.х.н.

## Методы выделения и разделения

Соосаждения

Ионообменный

Экстракционный

Электрохимический

Хроматографический

## Соосаждение

Различают адсорбционное и сокристаллизационное соосаждение.

**Соосаждение** - это процесс, в котором микрокомпонент увлекается из раствора макрокомпонентом (носителем).

Применяется в том случае, когда микрокомпонент не может образовать самостоятельную твердую фазу (осадок), т.к. его концентрация меньше произведения растворимости трудно растворимого соединения.

Носитель может быть изотопным и неизотопным.

**Изотопным носителем** - являются ионы нерадиоактивного изотопа данного химического элемента.

**Неизотопный носитель** - ион элемента сходного по химическим свойствам с осаждаемым элементом

Носители – изотопные ( $^{207}\text{PbSO}_4 - ^{212}\text{PbSO}_4$ );

Носители- неизотопные, сходные по хим. свойствам (изоморфные) или несходные по хим. свойствам, но образуют осадки с развитой поверхностью ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

По механизму соосаждение может происходить путем:

- **сокристаллизации**, при котором микрокомпонент распределяется по всему объему твердой фазы, участвуя в построении кристаллической решетки макрокомпонента;
- **адсорбции** микрокомпонента на поверхности твердой фазы макрокомпонента, включая внутреннюю поверхность.

## Изоморфизм

Изоморфными являются одинаковые по химическому составу вещества, сходных по свойствам химических элементов, которые кристаллизуются в одинаковых или близких формах.

Различают 5 форм изоморфизма:

1) Смешанные кристаллы I рода (изоморфизм замещения), например,  $KCl-RbCl$ .

Необходимые условия:

- близость размеров атомов;
- одинаковая симметрия элементов;
- близкие поляризующие свойства ионов.

2) Смешанные кристаллы II рода (изоморфизм внедрения). Атомы второго компонента занимают пустоты в решетке первого. Пример, атомы углерода в решетке железа.

3) Смешанные кристаллы, образующиеся заполнением пространства (имеет место изоморфизм I и II рода).

Пример:  $YF_3 + CaF_2$ .

У  $CaF_2$  атомы фтора находятся в пустотах между атомами Ca. Y замещает атомы Ca, а третий атом фтора занимает октаэдрические пустоты.

4) гриммовские смешанные кристаллы (изоморфизм по Гримму-Гольдшмидту), то есть возникновение участков кристаллов одного компонента в другом. Здесь имеет место нижняя граница смешиваемости кристаллов;

5) аномальные смешанные кристаллы, которые не отвечают правилу Грима-Гольдшмидта ( $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{FeCl}_3$ ,  $\text{RaF}_2 - \text{LaF}_3$ ). Имеет место неограниченная смешиваемость за счет образования комплексных соединений компонента с кристаллической решеткой, сходной с решеткой макрокомпонента.

**Изодиморфными** называют вещества сходные по химическому составу, но с разной кристаллической структурой

### *Отличие истинного соосаждения от адсорбционного*

**Истинное соосаждение** – соосаждение, при котором микрокомпонент распределяется по всему объему твердой фазы с образованием смешанных кристаллов, а **адсорбционное** – поверхностное распределение микрокомпонентов. Основным отличительным признаком – это постоянство коэффициента распределения микрокомпонента при истинном соосаждении и отсутствие постоянства при адсорбционном.



## ЗАКОН ХЛОПИНА

Если два вещества являются изоморфными или изодиморфными и концентрация одного из них мала, то распределение микрокомпонента между кристаллической фазой и раствором при постоянной температуре и давлении есть величина постоянная и не зависит от количественного соотношения фаз.

$$K = C_{\text{крист.}} / C_{\text{раст.}}$$

где  $C_{\text{крист.}}$  - конц-я микрокомпонента в кристалле;

$C_{\text{раст.}}$  - конц-я микрокомпонента в растворе.

## Уравнение Гендерсона и Кречека

Более удобное для практических целей выражение:

$$\frac{x}{y} = D \frac{X_0 - X}{Y_0 - Y}$$

где:

$X$  и  $x$  - кол-во микрокомпонента в системе и в кристалле;

$Y$  и  $y$  - кол-во макрокомпонента в системе и в кристалле;

$D$  – коэффициент кристаллизации, который зависит от: температуры; состава жидкой фазы; состава твердой фазы; присутствия второго микрокомпонента.

# Влияние температуры на равновесное распределение микрокомпонента в твердом растворе

Влияние температуры на распределение весьма сложно. В большинстве случаев повышение температуры приводит к уменьшению  $D$ , причем иногда влияние это настолько сильно, что вызывает не только уменьшение коэффициента  $D$ , но и переход его значений от больших единиц (характеризующих системы, в которых твердая фаза обогащается микрокомпонентом), к значениям меньших единиц (системы в которых твердая фаза обедняется микрокомпонентом)

**Зависимость коэффициента кристаллизации  $D$  от температуры**

Система Ва (Ra) $\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$		Система Ва (Ra) $(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$		Система Pb (Ba) $(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$	
$t, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{Ra, Ba}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{Ra, Ba}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{Ba, Pb}}$
34,5	20,19	0	2,31	0	2,06
56,1	14,37	35	1,49	25	2,47
100,4	2,37	101,8	0,654	100	2,83

## Влияние состава жидкой фазы

При изменении состава жидкой фазы коэффициент кристаллизации  $D$  практически не меняется, если соотношение термодинамической активности ионов макро- и микрокомпонентов остается неизменным. Если же изменение состава жидкой фазы влечет за собой неодинаковое изменение термодинамической активности ионов макро- и микрокомпонента из-за комплексообразования или других причин, то значение константы кристаллизации возрастает, в противном случае – падает.

## Влияние состава твердой фазы

Плавное изменение состава твердой фазы путем плавного введения в раствор второго макрокомпонента, изоморфно кристаллизующегося с первым, приводит к плавному изменению константы распределения и коэффициента кристаллизации. При резком изменении состава твердой фазы константа распределения и коэффициент кристаллизации меняются скачкообразно.

## Влияние второго микрокомпонента

Если в растворе присутствуют два не взаимодействующих друг с другом микрокомпонента и внедрение их в кристаллическую решетку макрокомпонента не вызывает изменение числа дефектов решетки, то их распределение происходит независимо. Однако если катион второго микрокомпонента имеет иную степень окисления чем катион макрокомпонента, то его внедрение в кристаллическую решетку вызывает образование дополнительных дефектов, которые ведут себя подобно примеси и влияют на величину коэффициента кристаллизации.

# Распределение микрокомпонента между твердой фазой и расплавом

Установлено, что распределение микрокомпонента между расплавом и кристаллом происходит по закону Хлопина, а логарифмическое правило не наблюдается ни при каких условиях. Следовательно, в системе расплав-кристалл быстро устанавливается термодинамическое равновесие, что связано с аналогией структуры расплава и кристалла и отсутствием сольватации ионов. Значение коэффициента кристаллизации не зависит от количества выделенной твердой фазы. Скорость установления равновесия повышается с увеличением температуры, что связано с быстрой перекристаллизацией твердой фазы, а не с диффузией в твердой фазе.

## Пример №1

Выделить изотоп актиния из продуктов распада тория методом сокристаллизации.

$^{228}\text{Ac}$  – бета активный изотоп.

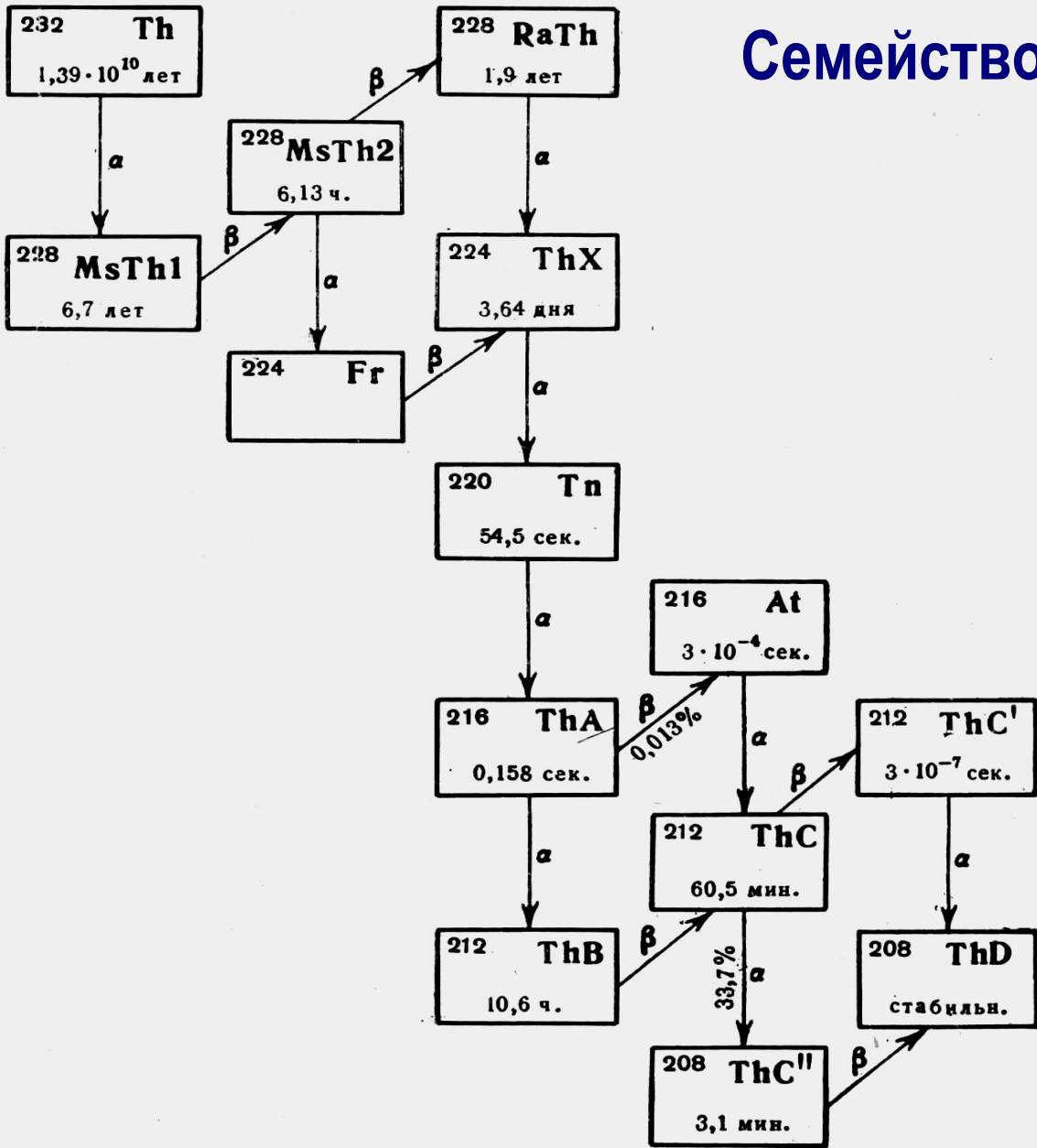
Порядок выполнения работы:

- Удалить из раствора бета-активные продукты распада  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{212}\text{Pb}$ .
- Выделить из раствора изотоп  $^{228}\text{Ac}$ .



90	Th
89	Ac
88	Ra
87	Fr
86	Rn
85	At
84	Po
83	Bi
82	Pb
81	Tl

# Семейство тория



# Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	1 H								2 He	
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni
	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd
	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
6	55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt
	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds
	111 Rg	112 [ ]								

\* Лантаноиды

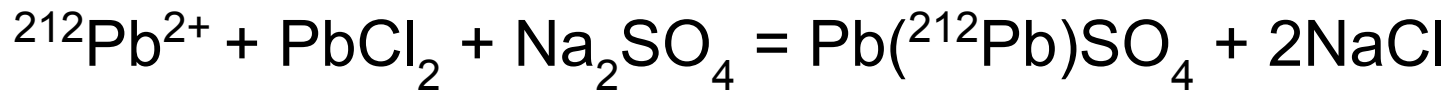
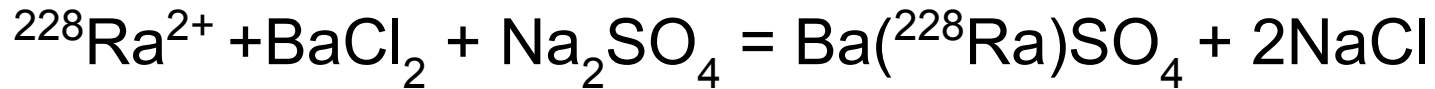
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

\*\* Актиноиды

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

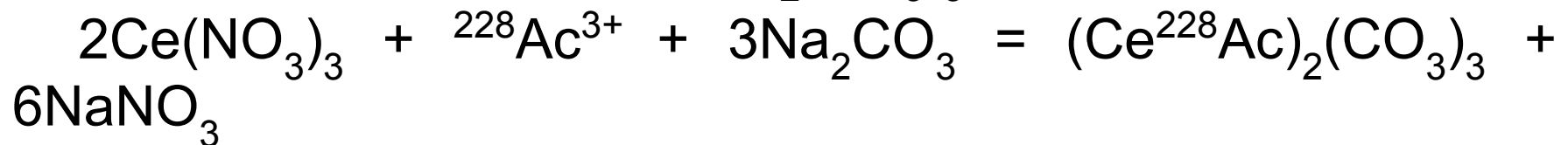
## Выполнение разделения

Сокристаллизация Ra и Pb с макрокомпонентами  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{PbSO}_4$ .



Выделение осадка  $\text{Ba}(^{228}\text{Ra})\text{SO}_4 + \text{Pb}(^{212}\text{Pb})\text{SO}_4$

Сокристаллизация Ac с  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$



Выделение осадка  $(\text{Ce}^{228}\text{Ac})_2(\text{CO}_3)_3$

# АДСОРБЦИЯ

Этот процесс на практике используется для глубокой очистки растворов от радиоактивных элементов, но адсорбция может проявляться и с негативной стороны, когда она не нужна. Это адсорбция радионуклидов на стенках сосудов.

Виды адсорбции: молекулярная и ионная.

Молекулярная адсорбция происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса и подчиняется законам газовой адсорбции:

Ленгмюра:

$$x = x_{\infty} \cdot \frac{C}{C + A}$$

$x_{\infty}$  -равновесная концентрация вещества в сорбенте;

$x$ - концентрация вещества в сорбенте в состоянии насыщения;

$C$ - концентрация сорбируемого вещества в растворе;

$A$ - константа для данного сорбента при данной температуре.

Фрейндлиха:  $x = A \cdot y^n$

$x$  и  $y$  - равновесные концентрации сорбируемого вещества в сорбенте и в растворе;

$A$  и  $n$ - опытные коэффициенты.

Ионная адсорбция происходит на:

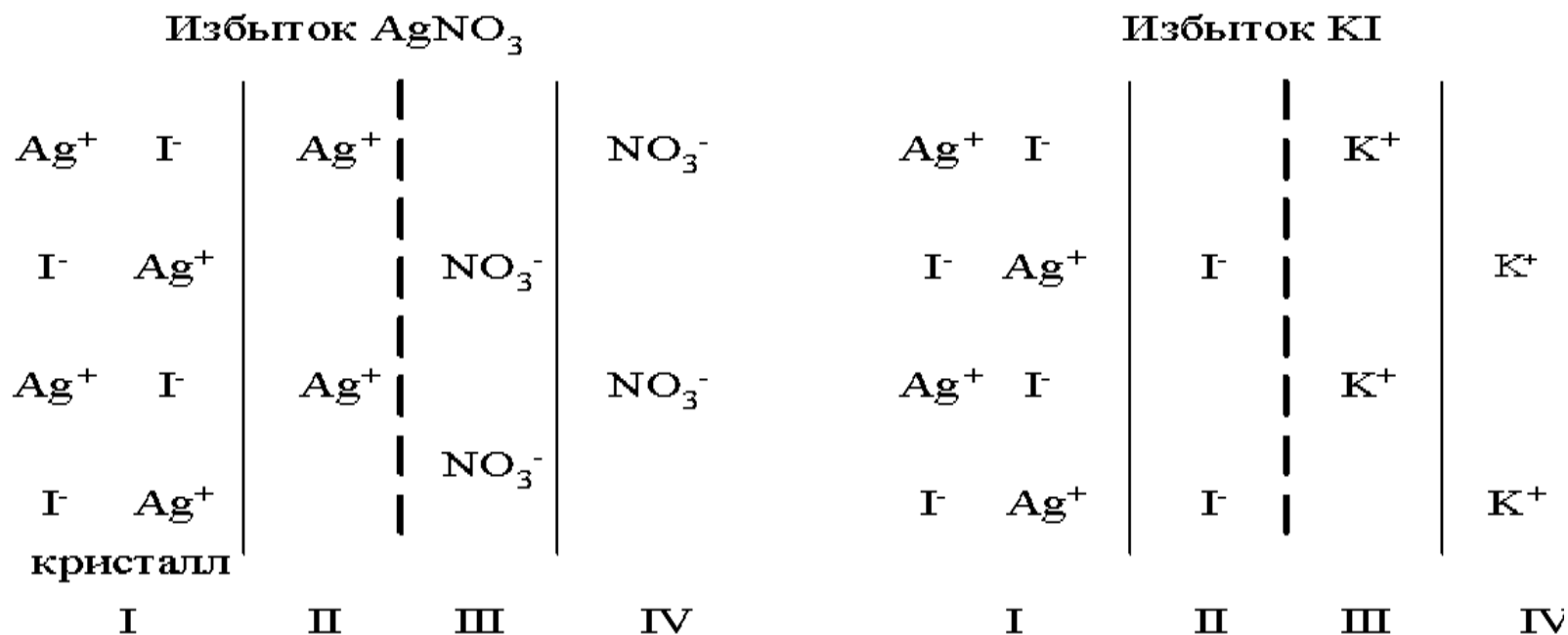
мелкокристаллических осадках, активированном угле, ионообменных материалах, частицах суспензий и коллоидов, силикагелях и гидроксидах многовалентных металлов ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Причем последние адсорбируют катионы путем первичной обменной адсорбции за счет ионов  $\text{Fe}(3+)$  и  $\text{Al}(3+)$ .

## АДСОРБЦИЯ

### *Адсорбция ионов на полярных кристаллах*

Механизм обмена на полярных кристаллах связан с образованием двойного электрического слоя (ДЭС). Например, рассмотрим адсорбцию изотопа  $^{212}\text{Pb}$  на осадках  $\text{AgI}$  в присутствии избытка  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  или  $\text{KI}$  в растворе.

Первичная адсорбция происходит путем обмена между ионами кристалла и раствора или путем потенциалобразования на поверхности свободного заряда. Вторичная адсорбция – это ионообменное или электростатическое взаимодействие во внешнем слое. Иногда происходит Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие, например, обмен молекул воды с ионами обоих знаков зарядов.



I – кристалл ; II – внутренняя часть двойного слоя (потенциал определяющая адсорбция); III – внутренняя часть двойного слоя (вторичная адсорбция ионов); IV – внешний диффузионный слой, который также характеризует вторичную адсорбцию

Рисунок 1 – Образование ДЭС на кристалле  $\text{AgI}$  в условиях избытка одноименного иона в растворе.

Подобным образом осуществляется разделение урана и тория на адсорбционном носителе .

## Адсорбция на гидроксидах и углях

Адсорбция на гидроксидах многовалентных металлов отлична от адсорбции на кристаллах непостоянством состава. Это связано со сложным механизмом адсорбции радионуклидов гидроксидами. Как правило, имеет место несколько механизмов адсорбции: ионообменная, молекулярная и хемосорбция. Гидроксиды железа и алюминия адсорбируют катионы путем первичной обменной адсорбции.

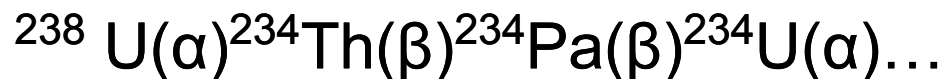
Механизм адсорбции на углях может быть как ионообменным так и молекулярным. Различают зольные, обеззоленные и окисленные угли.



## Пример №2

Выделить изотоп  $^{234}\text{Th}$  из дочерних продуктов распада  $^{238}\text{U}$  методом адсорбции на гидроксиде железа.

Радиоактивный ряд  $^{238}\text{U}$ :



В результате  $\alpha$ -распада материнского  $^{238}\text{U}$  образуется  $\beta$ -активный изотоп  $^{234}\text{Th}$ . Изотоп  $^{234}\text{Th}$  можно выделить с радиохимической чистотой из материнского  $^{238}\text{U}$  на гидроксиде железа.

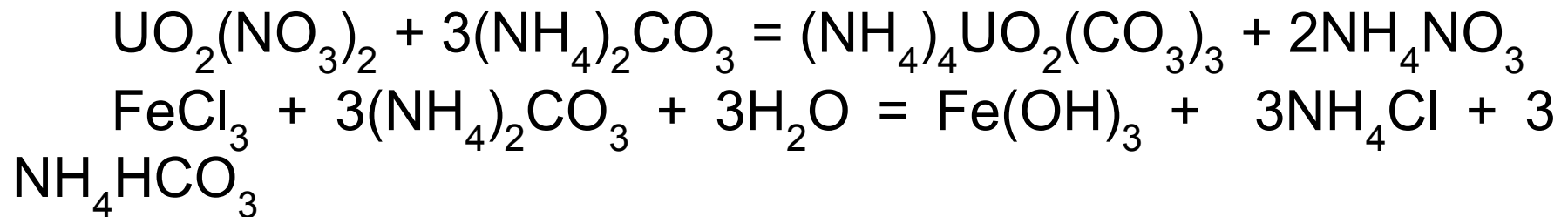
Произведение растворимости  $\text{Th}(\text{OH})_4 = 1 \cdot 10^{-45}$

$[\text{Th}] = X$ , Тогда  $X \cdot X^4 = X^5 = 10^{-45}$

$X = 10^{-9} = [\text{Th}]$  моль/л.

Концентрация Th в растворе меньше  $1 \cdot 10^{-9}$  моль/л и поэтому Th не может образовать самостоятельную твердую фазу – осадок гидроксида.

Тогда уранилнитрат связывается в прочный трикарбонатный комплекс по следующей реакции и остается в растворе, а торий в виде катиона адсорбируется на поверхности гидроксида железа:



Затем осадок отделяют центрифугированием, промывают, растворяют в HCl и раствор измеряют на  $\beta$ -активность.

# ИОНООБМЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ

Метод разделения основан на различии в устойчивости связей сорбируемого иона с ионитом.

Иониты бывают неорганические (минеральные и синтетические) и органические.

Впервые иониты были синтезированы в 1935г 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 анион

Ионит образуется следующим образом. К стиролдивинилбензольному кольцу или фенолформальдегидному каркасам прикрепляются функциональные группы (например,  $-SO_3H$ ), состоящие из фиксированного иона ( $SO_3^-$ ) и противоиона ( $H^+$ ).

катиониты

- сильнокислые  $-SO_3H$   $-PO_3H_2$

- слабокислые  $-COOH$

Аниониты

- сильноосновные  $\equiv N^+OH^-$  (четвертичное аммониевое основание);

- Слабоосновные  $-NH_2$   $=NH$   $\equiv N$  (первичные, вторичные и третичные амины).

## Классификация ионитов по Никольскому

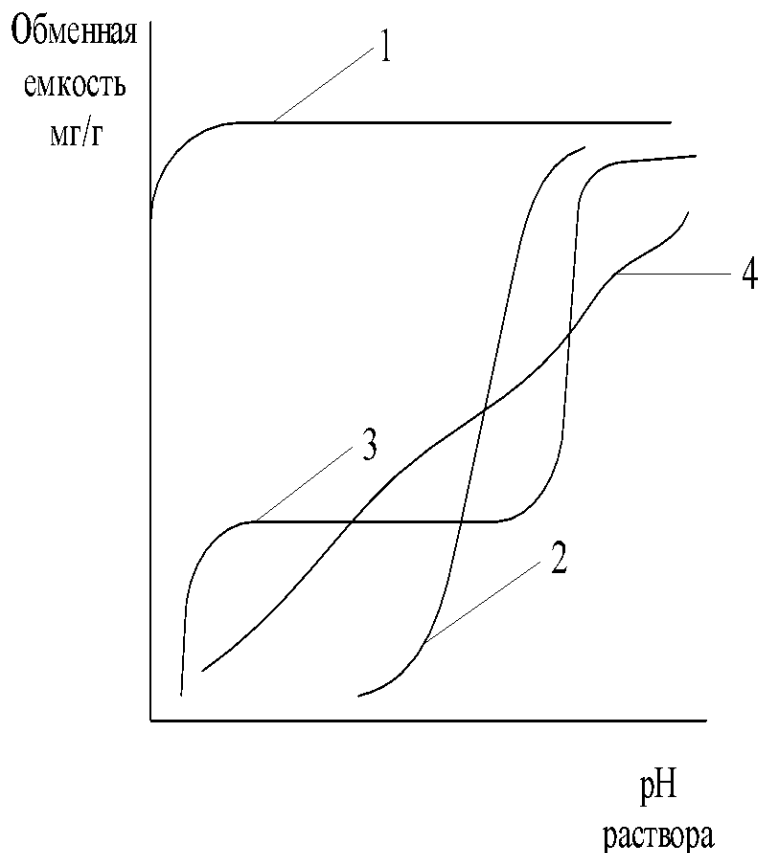


Рис. 1 – Зависимость обменной емкости от pH раствора

По степени диссоциации различают:

1 класс - Проявляют свойства сильных кислот или оснований; обменная емкость максимальна и постоянна в широком интервале pH (кривая 1).

2 класс - Проявляют свойства слабых кислот или оснований; обменная емкость максимальна только при определенном значении pH высоком для катионитов и низком для анионитов (кривая 2).

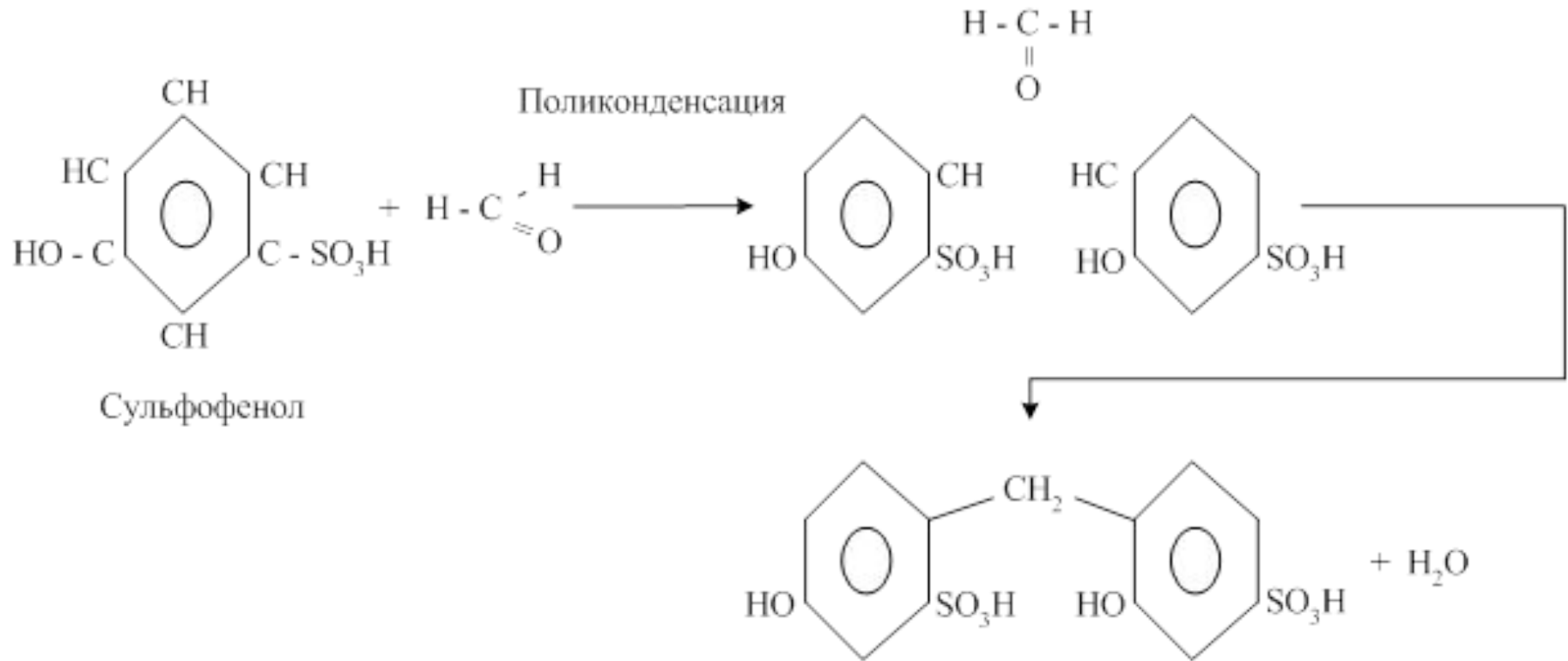
3 класс - Иониты смешанного типа, которые проявляют свойства смеси сильной или слабой кислот или оснований; имеют два предельных значения обменной емкости (кривая 3).

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

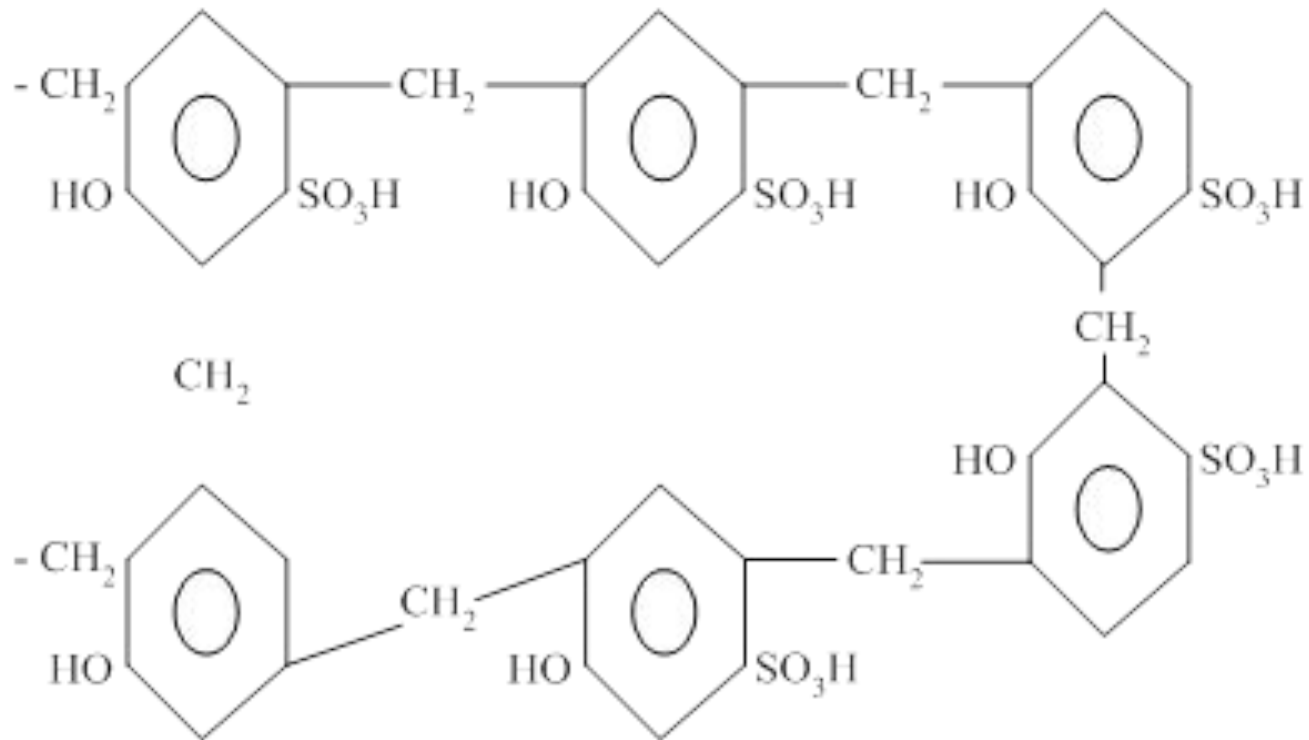
# Синтез ионитов

## 1. Фенолформальдегидные смолы.

### 1) Образование линейной цепи.

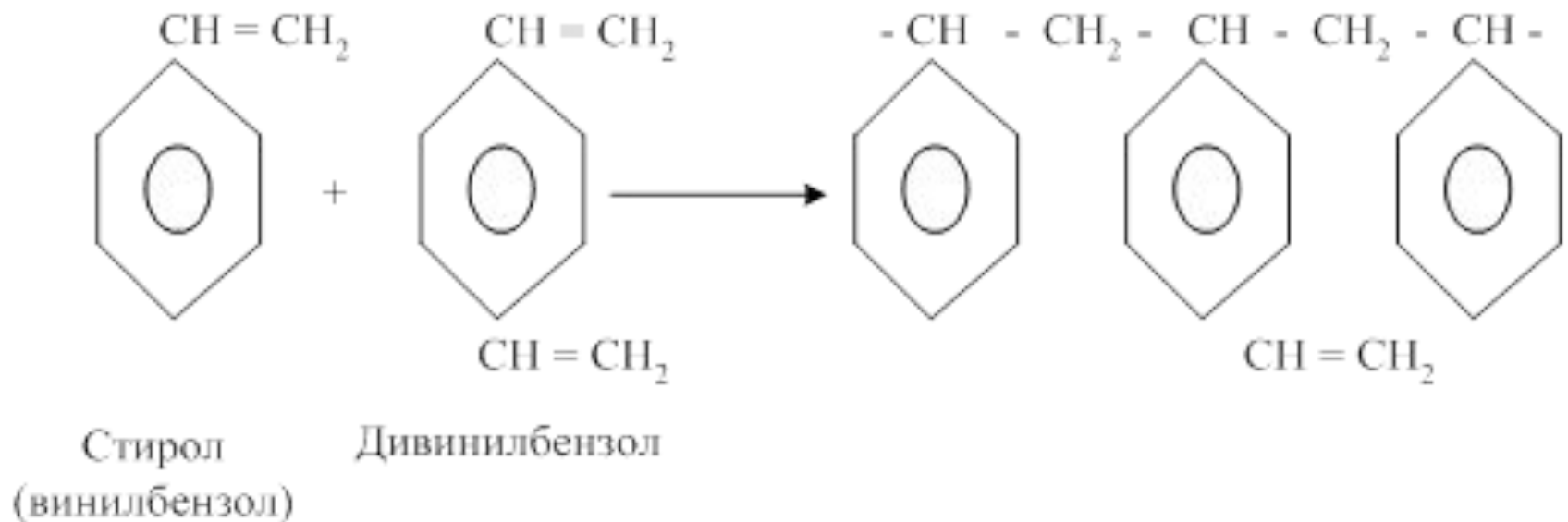


## 2) Сшивка линейного полимера.



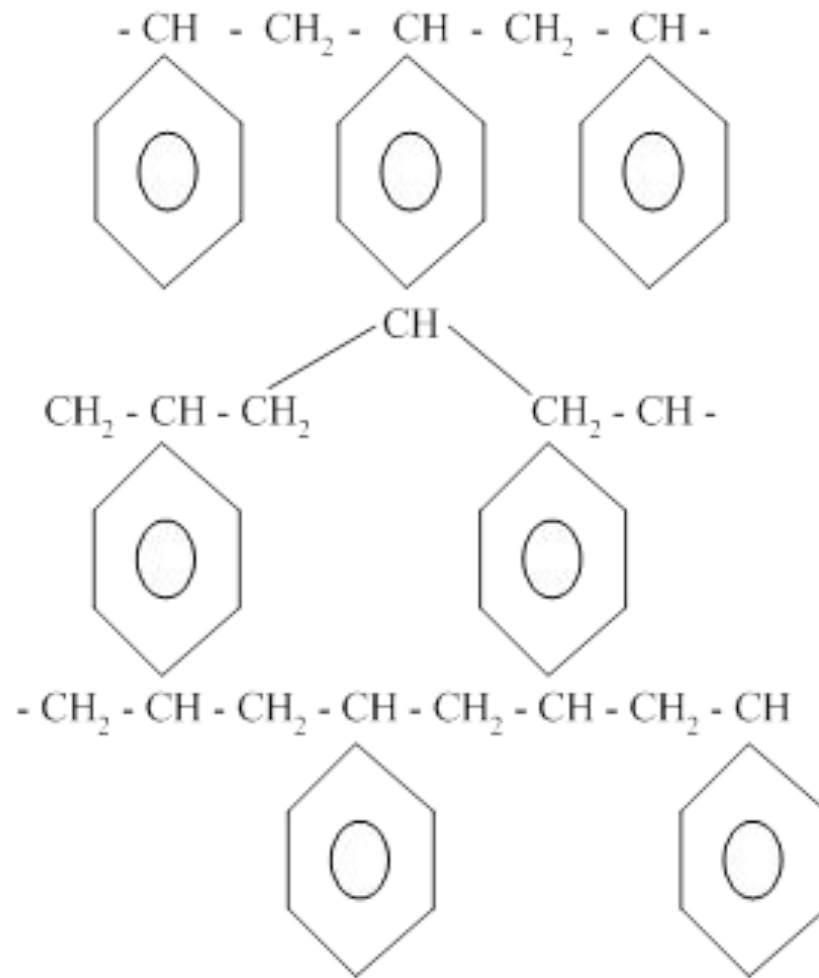
## 2. Полистирольная матрица.

### 1) Образование линейной цепи.



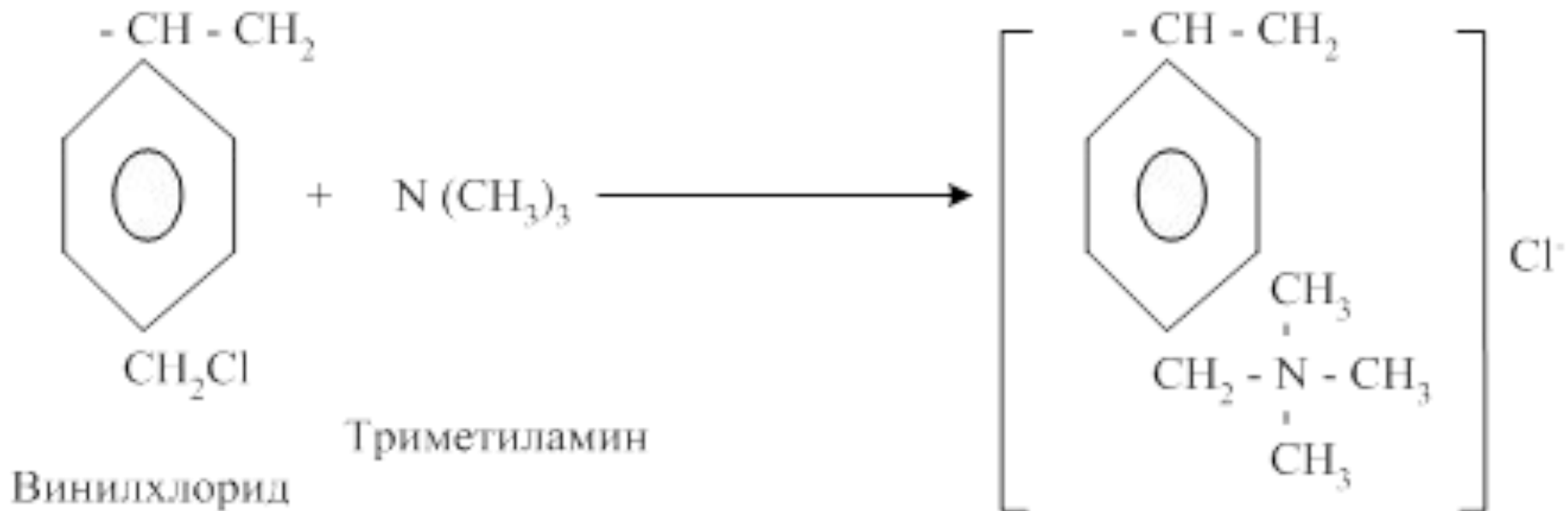


## 2) Образование объемного каркаса.



Далее гранулы сульфатируют концентрированной серной кислотой, в результате чего образуются кислоты с функциональной группой –  $\text{SO}_3\text{H}$ .

Функциональные группы четвертичного аммониевого основания получают так:



Основные характеристики ионообменных смол:

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

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

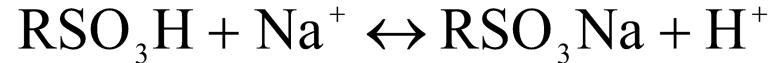
3) набухание, которое характеризуется коэффициентом набухания  $K$ : 
$$K = \frac{\text{удельный объем набухшей смолы}}{\text{удельный объем воздушно-сухой смолы}}$$

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.).

## Равновесие ионного обмена

### *Катионный обмен*



Константа ионного обмена:

$$K = \frac{a_{\text{RSO}_3\text{Na}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{RSO}_3\text{H}} \cdot a_{\text{Na}^+}}$$

Уточненная концентрационная константа ионного обмена:

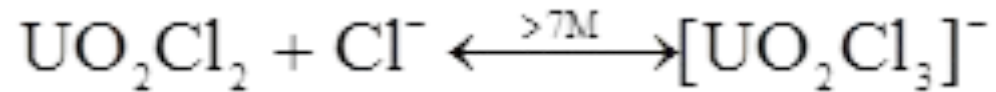
$$K = \frac{C_{\text{RSO}_3\text{Na}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{RSO}_3\text{H}} \cdot C_{\text{Na}^+}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{Na}^+}}$$

Повысить извлечение катиона металла из раствора можно путем контроля за рН раствора.

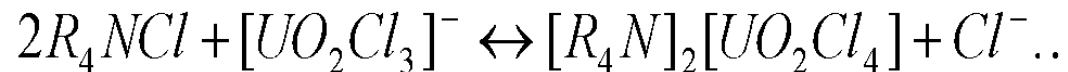
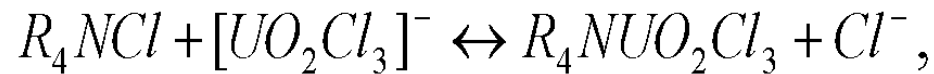
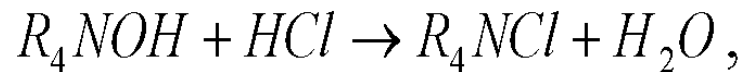
Константа обмена, как правило, возрастает с увеличением заряда иона.

Например, для катионита КУ-2 константа обмена для однозарядного иона примерно равна 1, а для 3-х зарядного 10.

## Анионный обмен



Переведем анионит в Cl-форму:



С ростом хлорид-ионов в растворе концентрация комплексного иона в растворе растёт и при концентрации соляной кислоты более 7М весь уран находится в виде комплекса. При дальнейшем увеличении концентрации ионов в растворе происходит увеличение заряда анионного комплекса, но при этом концентрация урана в фазе анионита будет уменьшаться. Константа обмена аналогична катионному обмену

## 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.



## Кинетика ионного обмена

Внешнедиффузионная область

$$\frac{dm}{d\tau} = K \cdot \Delta C = K \cdot (C_{p-p} - C_{п})$$

$$v_{\text{диф. р-ре}} < v_{\text{диф. ион.}} < v_{\text{ион. обм.}}$$

где  $K$  - константа скорости;

$C_{p-p}$  - концентрация сорбируемого иона в растворе;

$C_{п}$  - концентрация сорбируемого иона на поверхности ионита.

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

$$D = \frac{3d \cdot T}{\mu}$$

где  $d$  - диаметр частиц;

$\mu$  - вязкость раствора

# Внутренняя диффузия

$$V_{\text{диф. ион.}} < V_{\text{диф. р-ре}} < V_{\text{ион. обм.}}$$

$$\frac{dm}{d\tau} = K \cdot \Delta C = K \cdot (\bar{C}_{\text{нас}} - \bar{C}_i)$$

$$K = \frac{\pi^2 \cdot D}{4R^2 \cdot A}$$

$$A = \frac{\bar{C}_{\text{сор}}}{\bar{C}_{\text{р-р}}}$$

где  $R$  - радиус зерна ионита;

$\bar{C}_{\text{нас}}$  - концентрация иона в насыщенном сорбенте;

$\bar{C}_i$  - концентрация иона в ионите к моменту времени ;

$\bar{C}_{\text{сор}}$  - концентрация иона в сорбенте;

$\bar{C}_{\text{р-р}}$  - концентрация иона в растворе.

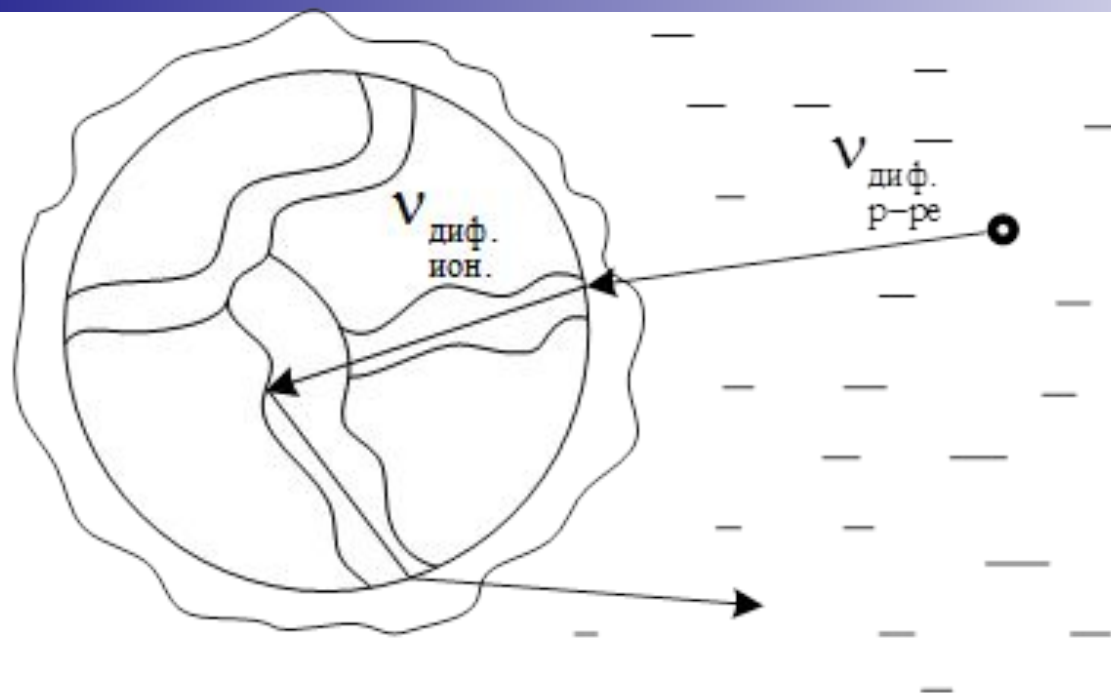


Рисунок 2 – Схема ионного обмена

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

## Динамика сорбции

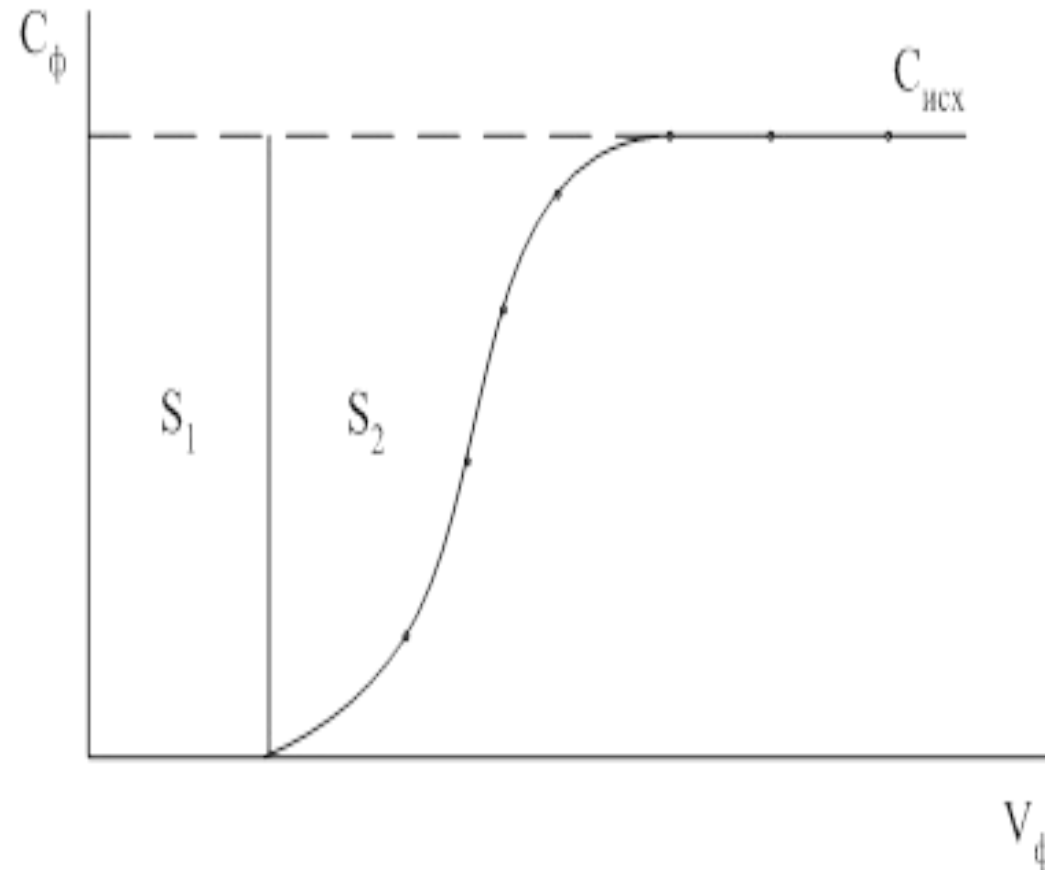


Рисунок 3 – Выходная кривая сорбции

Площадь, равная количеству сорбируемого иона в слое ионита:

$$S = S_1 + S_2$$

С целью полного использования обменной емкости ионита в колонне на практике устанавливают 4 колонны, 3 из которых сорбируют ион, а 4-ая находится на регенерации. Аппараты устанавливают последовательно.

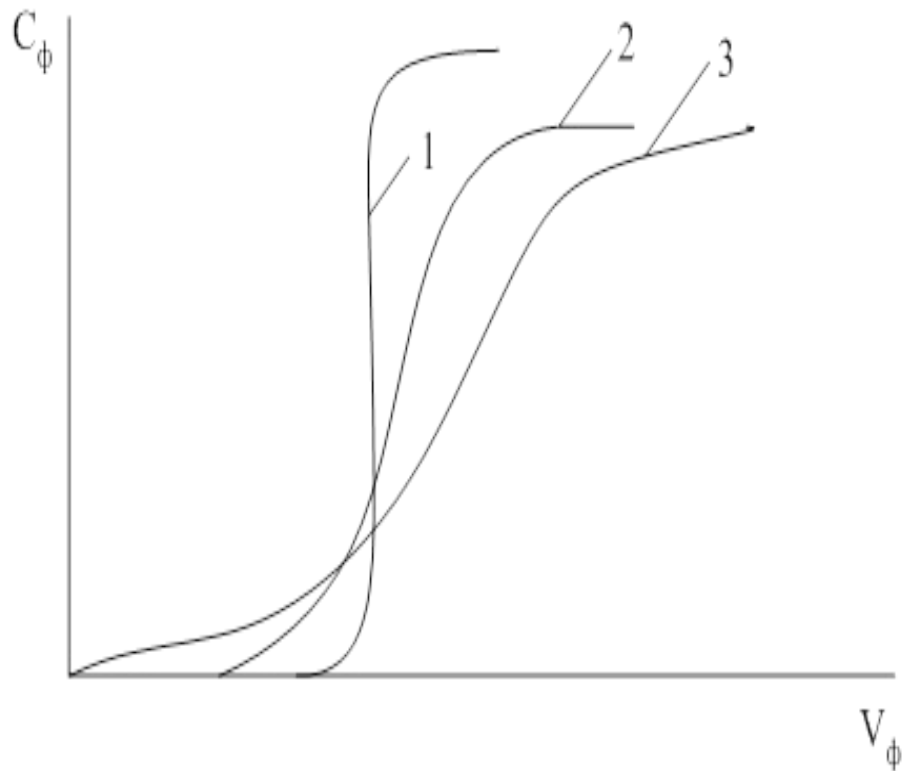


Рисунок 4 – Виды кривых сорбции

1) Увеличение скорости ионного обмена (кривая 1) за счет:

- уменьшения радиуса зерна ионита;
- уменьшения количества дивинилбензола в ионите;
- увеличения температуры.

2) Уменьшение скорости потока исходного раствора (кривая 2).

3) Уменьшение концентрации исходного раствора (кривая 3).

## Пример №3

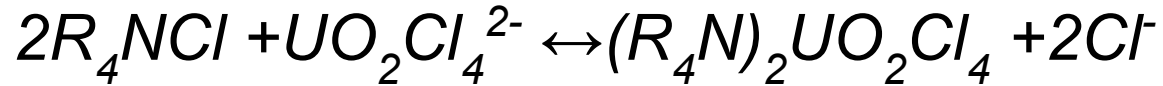
Разделение  $^{238}_{92}\text{U}$  и  $^{234}_{90}\text{Th}$  на анионите АВ-17х8

Разделение  $^{238}_{92}\text{U}$  и  $^{234}_{90}\text{Th}$  основано на различии в их комплексообразовании. Уран (VI) в растворах хлористоводородной кислоты с концентрацией выше 6 М образует прочный анионный комплекс  $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ , а торий в этих условиях комплексов не образует и остается в растворе в виде катиона.

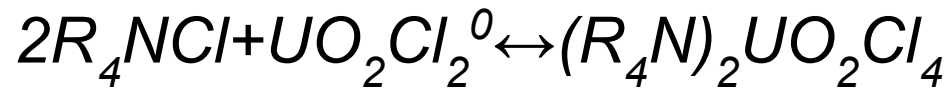
Для ионообменного разделения используют анионит АВ-17х8 в  $\text{C1}^-$  - форме.

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

Реакцию анионообменной сорбции  $\text{U(VI)}$  из солянокислых сред в можно записать в виде:



а реакцию комплексообразования в фазе ионита представить следующим уравнением:



Уран десорбируется с анионита при промывке водой, так как в этих условиях анионный комплекс  $UO_2Cl_4^{2-}$  и нейтральный комплекс  $UO_2Cl_2^0$  диссоциируют на свободные ионы. Это приводит к полному сдвигу равновесий реакций в левую сторону.