Северский технологический институт НИЯУ МИФИ

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 ($^{207}PbSO_4$ – $^{212}PbSO_4$);

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

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 (NH_4Cl – $FeCl_3$, RaF_2 – 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. Основной отличительный признак – 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.

К=Скрист./Сраст.

где Скрист.- конц-я микрокомпонента в кристалле;

Сраст.- 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;

У и у - 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 твёрдая фаза обогащается микрокомпонентом), к значениям меньших единиц (системы в которых твёрдая фаза обедняется микро-компонентом)

Зависимость коэффициента кристаллизации *D* от температуры

Система $Ba(Ra)CrO_4 - H_2O$		Система $Ba(Ra)(NO_3)_2 - H_2O$		Система $Pb(Ba)(NO_3)_2 - H_2O$	
t, °C	$D_{Ra, Ba}$	t, °C	$D_{Ra, Ba}$	t, °C	$D_{Ba, Pb}$
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

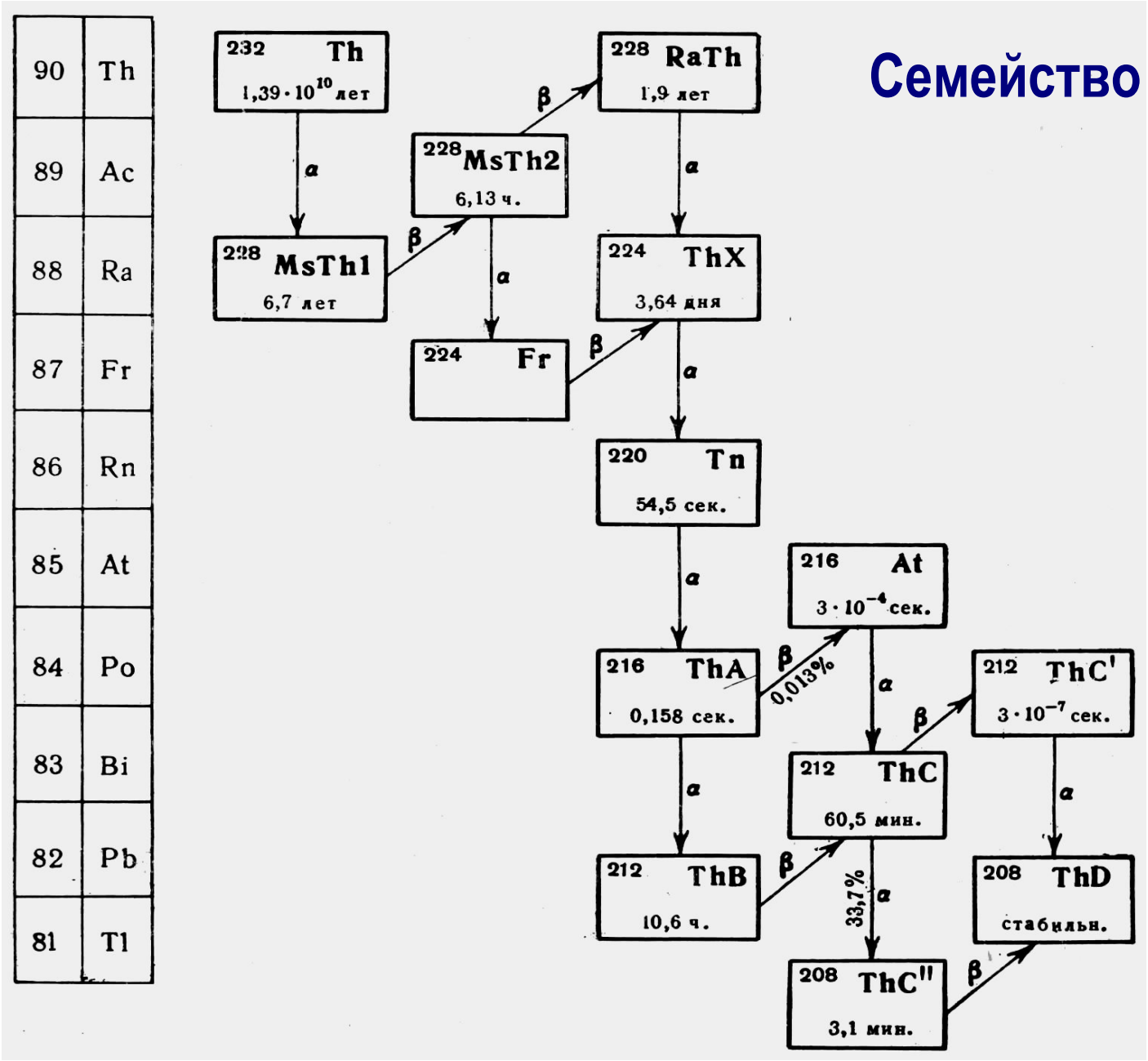
Выделить изотоп актиния из продуктов распада тория методом сокристаллизации.

^{228}Ac – бета активный изотоп.

Порядок выполнения работы:

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

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 Pb
	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 P	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 $BaSO_4$ и $PbSO_4$.

$^{228}Ra^{2+} + BaCl_2 + Na_2SO_4 = Ba(^{228}Ra)SO_4 + 2NaCl$

$^{212}Pb^{2+} + PbCl_2 + Na_2SO_4 = Pb(^{212}Pb)SO_4 + 2NaCl$

Выделение осадка $Ba(^{228}Ra)SO_4 + Pb(^{212}Pb)SO_4$

Сокристаллизация Ac с $Ce_2(CO_3)_3$

$2Ce(NO_3)_3 + {}^{228}Ac^{3+} + 3Na_2CO_3 = (Ce^{228}Ac)_2(CO_3)_3 + 6NaNO_3$

Выделение осадка $(Ce^{228}Ac)_2(CO_3)_3$

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_{∞} -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.

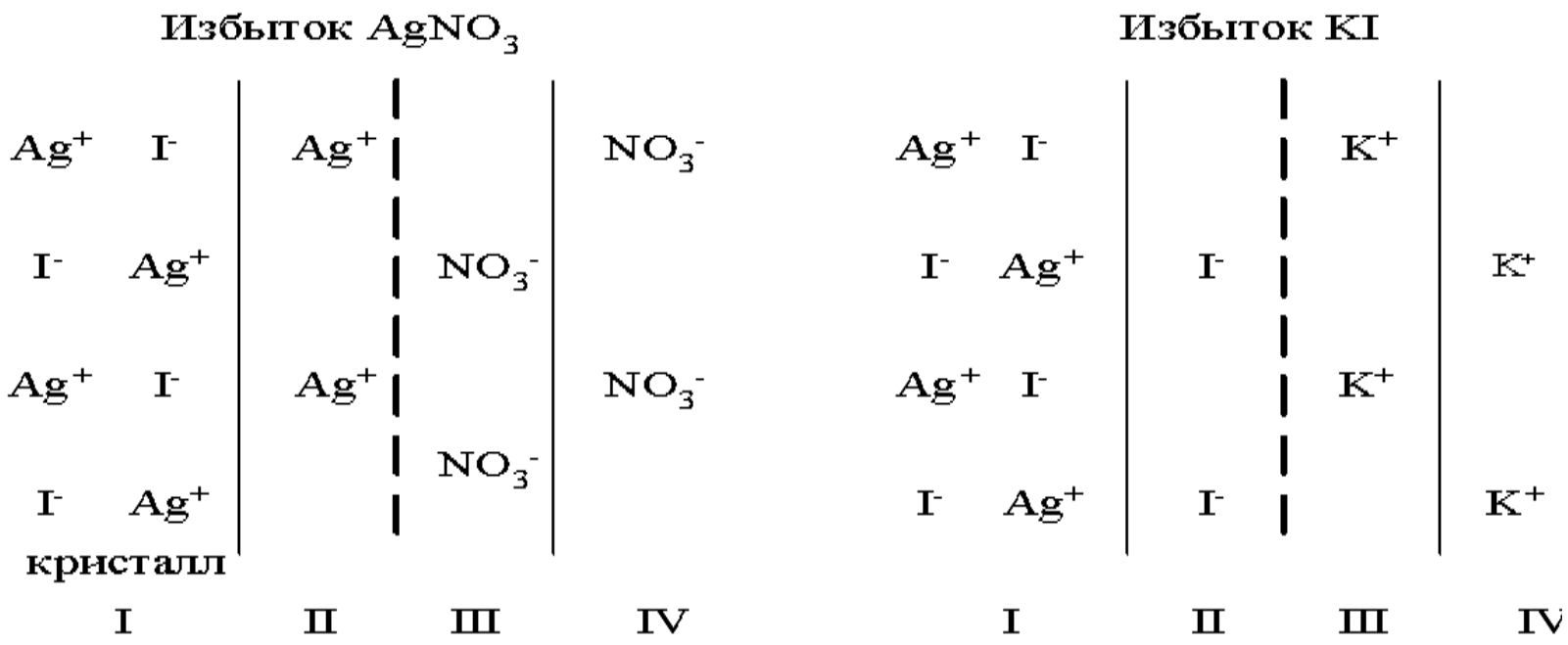
Ионная адсорбция происходит на: мелкокристаллических осадках, активированном угле, ионообменных материалах, частицах суспензий и коллоидов, силикагелях и гидроксидах многовалентных металлов (Fe(OH)3, AL(OH)3). Причем последние адсорбируют катионы путем первичной обменной адсорбции за счет ионов Fe(3+) и 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}Pb на осадках AgI в присутствии избытка Ag(NO3) или 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 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}Th из дочерних продуктов распада ^{238}U методом адсорбции на гидроксиде железа.

Радиоактивный ряд ^{238}U:

$$^{238}U(\alpha)^{234}Th(\beta)^{234}Pa(\beta)^{234}U(\alpha)\ldots$$

В результате α-распада материнского ^{238}U образуется β-активный изотоп ^{234}Th. Изотоп ^{234}Th можно выделить с радиохимической чистотой из материнского ^{238}U на гидроксиде железа.

Произведение растворимости $Th(OH)_4 = 1\cdot10^{-45}$

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

$X = 10^{-9}$ = [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:

$$UO_2(NO_3)_2 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_4UO_2(CO_3)_3 + 2NH_4NO_3$$

$$FeCl_3 + 3(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl + 3\,NH_4HCO_3$$

Затем осадок отделяют центрифугированием, промывают, растворяют в HCl и раствор измеряют на β-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 $\equiv\overline{N}OH$ (четвертичное аммониевое основание);

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

Классификация ионитов по Никольскому

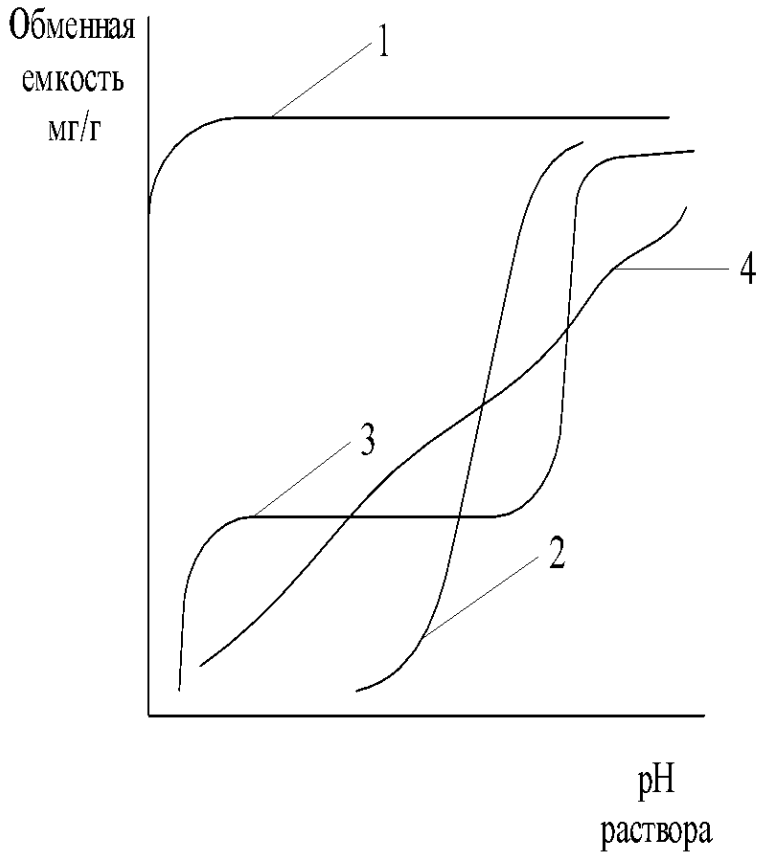


Рис. 1 – Зависимость обменной емкости от pH раствора

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).

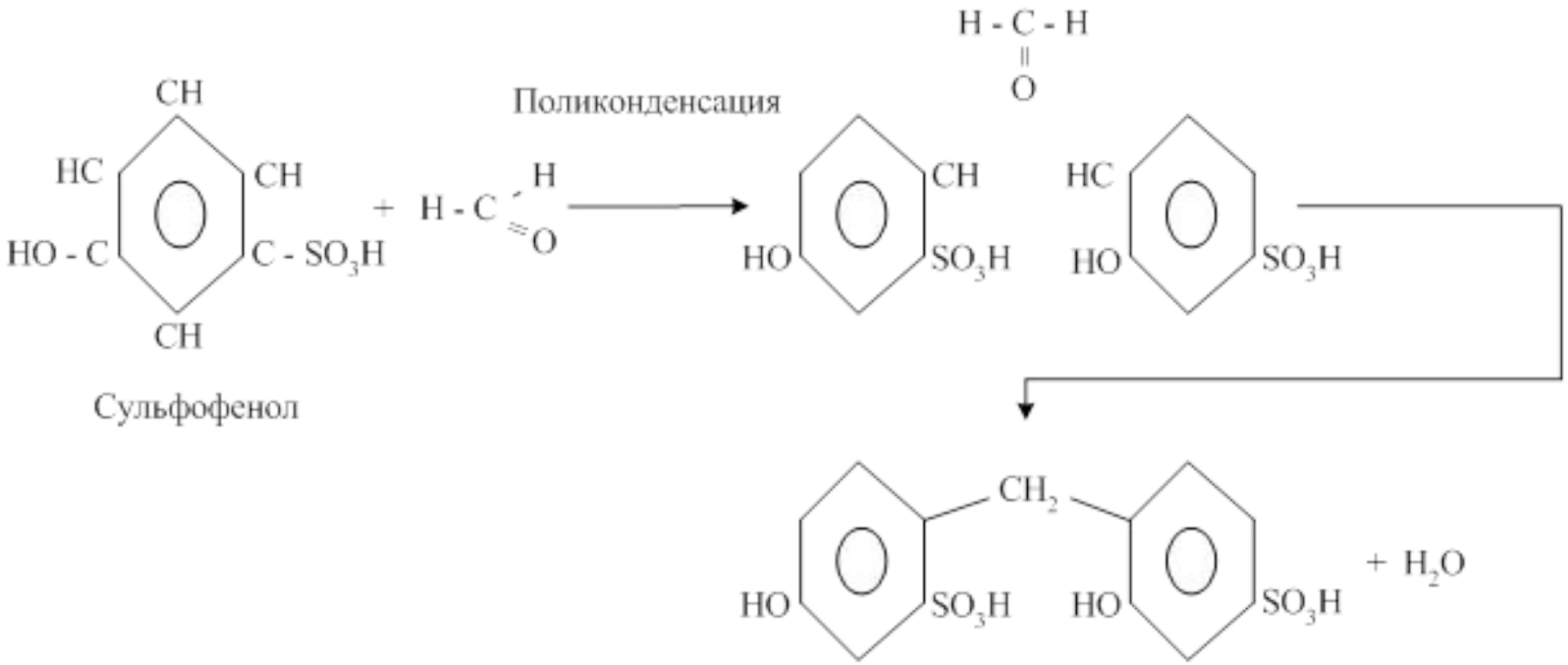
3 класс - Иониты смешанного типа, которые проявляют свойства смеси сильной или слабой кислот или оснований; имеют два предельных значения обменной емкости (кривая 3).

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

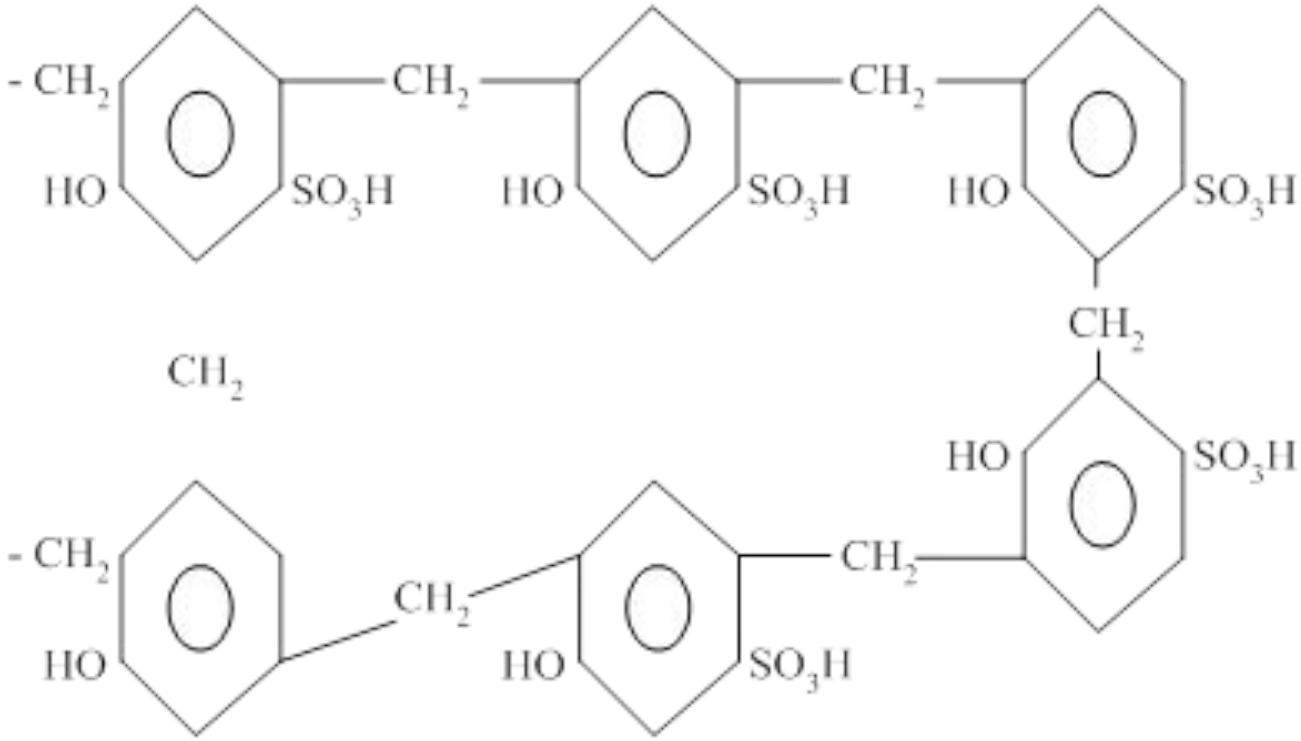
Синтез ионитов

1.Фенолформальдегидные смолы.

1) Образование линейной цепи.

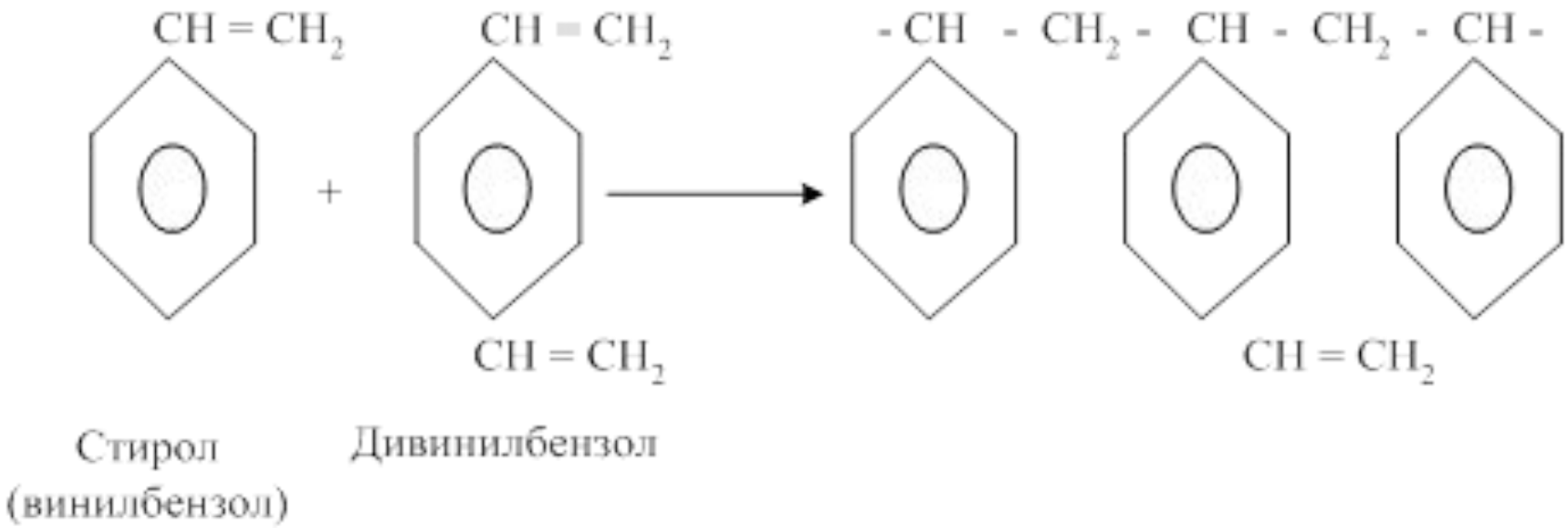


2) Сшивка линейного полимера.

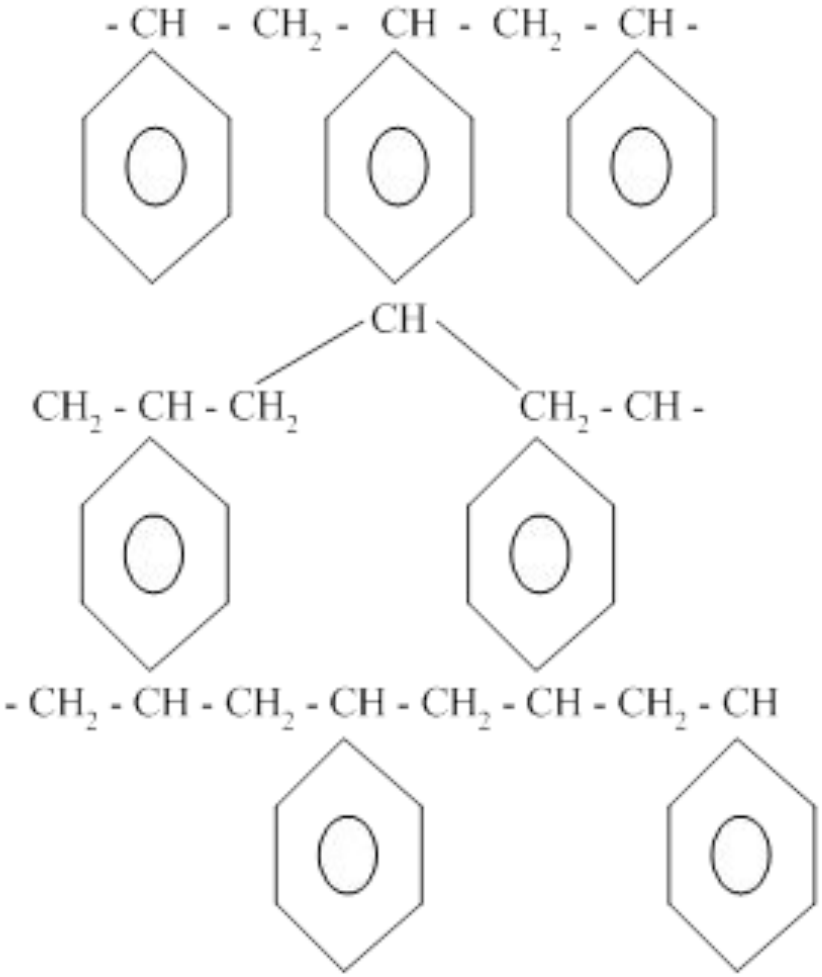


2.Полистирольная матрица.

1) Образование линейной цепи.

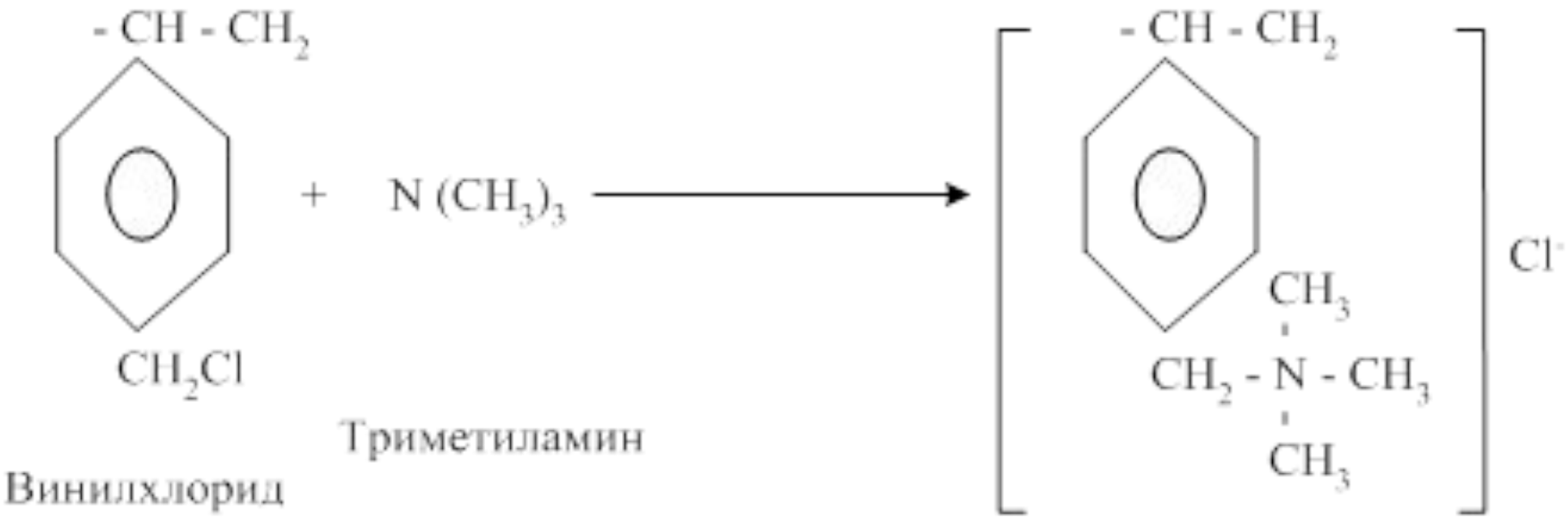


2) Образование объемного каркаса.



Далее гранулы сульфируют концентрированной серной кислотой, в результате чего образуются кислоты с функциональной группой – SO_3H.

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 К: $K = \frac{\text{удельный объем набухшей смолы}}{\text{удельный объем воздушно-сухой смолы}}$

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

$$RSO_3H + Na^+ \leftrightarrow RSO_3Na + H^+$$

Константа ионного обмена:

$$K = \frac{a_{RSO_3Na} \cdot a_{H^+}}{a_{RSO_3H} \cdot a_{Na^+}}$$

Уточненная концентрационная константа ионного обмена:

$$K = \frac{C_{RSO_3Na} \cdot C_{H^+}}{C_{RSO_3H} \cdot C_{Na^+}} \cdot \frac{\gamma_{H^+}}{\gamma_{Na^+}}$$

Повысить извлечение катиона металла из раствора можно путем контроля за pH 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

$$UO_2Cl_2 + Cl^- \xleftrightarrow{>7M} [UO_2Cl_3]^-$$

Переведем анионит в Cl-форму:

$$R_4NOH + HCl \rightarrow R_4NCl + H_2O,$$

$$R_4NCl + [UO_2Cl_3]^- \leftrightarrow R_4NUO_2Cl_3 + Cl^-,$$

$$2R_4NCl + [UO_2Cl_3]^- \leftrightarrow [R_4N]_2[UO_2Cl_4] + Cl^-..$$

С ростом хлорид-ионов в растворе концентрация комплексного иона в растворе растет 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 $\nu_{\text{диф. р-ре}} < \nu_{\text{диф. ион.}} < \nu_{\text{ион. обм.}}$

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

где К - константа скорости;

$C_{р-р}$ - 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;

μ - вязкость раствора

Внутренняя диффузия $\nu_{\text{диф. ион.}} < \nu_{\text{диф. р-ре}} < \nu_{\text{ион. обм.}}$

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

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

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

где R - радиус зерна ионита;

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

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

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

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

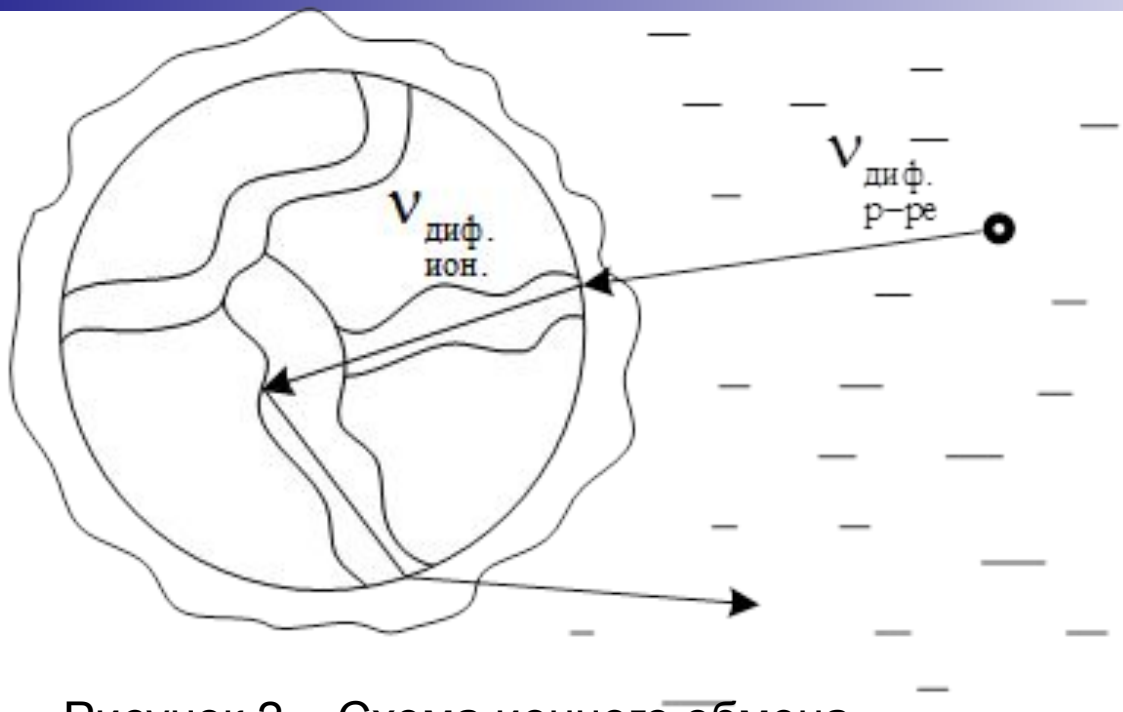


Рисунок 2 – Схема ионного обмена

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

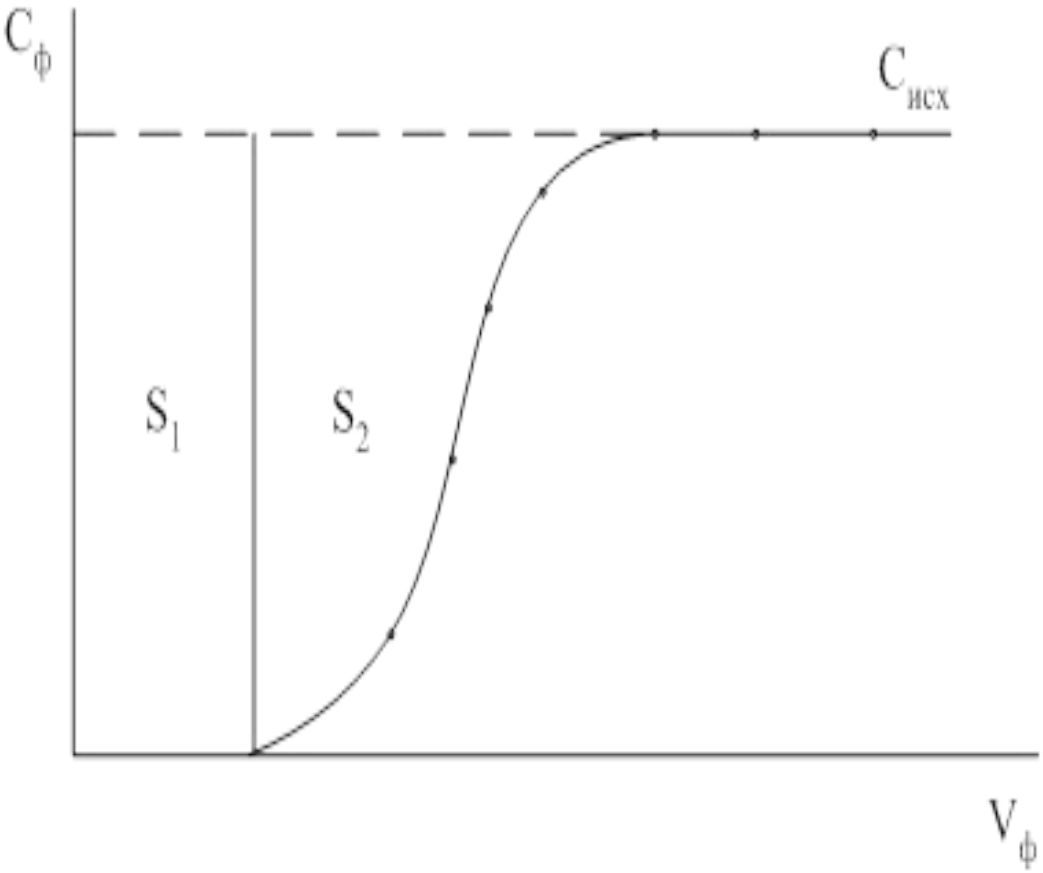


Рисунок 3 – Выходная кривая сорбции

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.

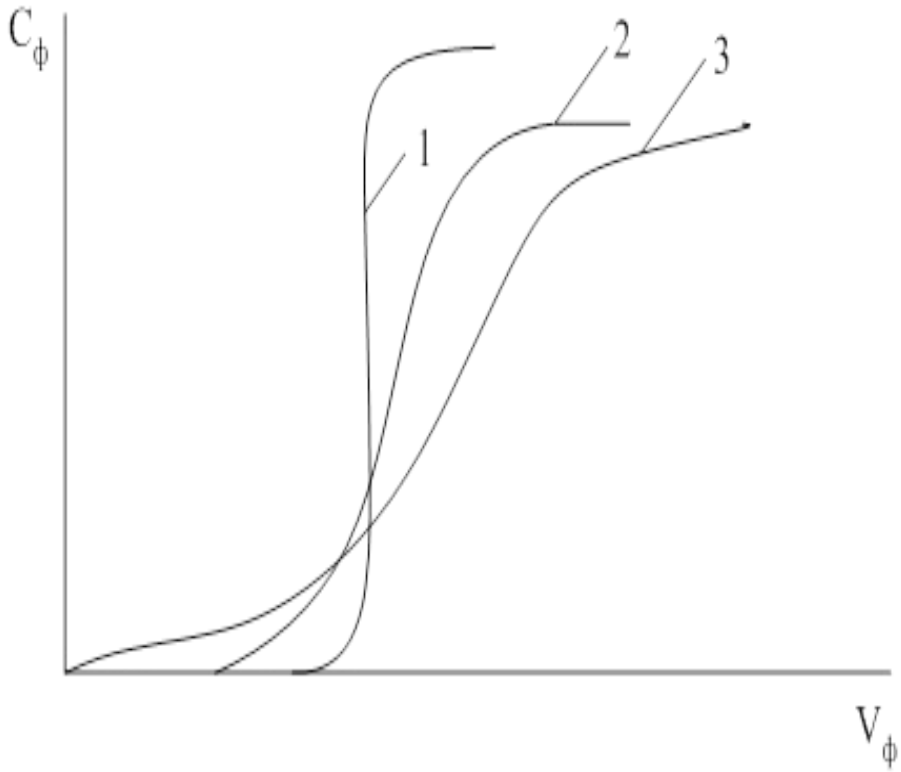


Рисунок 4 – Виды кривых сорбции

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

Разделение $^{238}_{92}U$ и $^{234}_{90}Th$ основано на различии в их комплексообразовании. Уран (VI) в растворах хлористоводородной кислоты с концентрацией выше 6 М образует прочный анионный комплекс $UO_2Cl_4^{2-}$, а торий в этих условиях комплексов не образует и остается в растворе в виде катиона.

Для ионообменного разделения используют анионит АВ-17х8 в $C1^-$ - форме.

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 в можно записать в виде:

$$2R_4NCl + UO_2Cl_4^{2-} \leftrightarrow (R_4N)_2UO_2Cl_4 + 2Cl^-$$

а реакцию комплексообразования в фазе ионита представить следующим уравнением:

$$2R_4NCl + UO_2Cl_2^0 \leftrightarrow (R_4N)_2UO_2Cl_4$$

Уран десорбируется с анионита при промывке водой, так как в этих условиях анионный комплекс $UO_2C1_4^{2-}$ и нейтральный комплекс $UO_2C1_2^0$ диссоциируют на свободные ионы. Это приводит к полному сдвигу равновесий реакций в левую сторону.