



**СЕВЕРСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬНОГО
ЯДЕРНОГО УНИВЕРСИТЕТА "МИФИ"



ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ

Экстракция

Экстракция – это сложный физико-химический процесс извлечения металлов из водных растворов протекающий в многокомпонентных двухфазных системах.

Схема экстракционного разделения



Экстрагенты – органические жидкости, способные растворять в себе ионы металлов с образованием прочных комплексных соединений.

Разбавители – органические жидкости, которые не растворяются в водных растворах, не экстрагируют исходные соли и служат добавками к экстрагентам для увеличения разности плотностей водной и органической фаз и понижения вязкости экстрагента.

Рафинат – водный раствор, из которого извлечен ценный компонент.

Экстракт – органический раствор, насыщенный извлекаемым компонентом.

Реэкстракт – водный раствор ценного компонента с более высокой концентрацией по сравнению с исходным раствором и очищенный от примесей.

Требования к экстрагентам

- достаточно высокий коэффициент распределения экстрагируемого вещества;
- селективность по отношению к экстрагируемому веществу;
- малая взаимная растворимость в системе раствор – экстрагент;
- быстрота и чистота разделения фаз после контакта;
- существенное различие плотности водной и органической фаз, при этом необходимо учитывать утяжеление органической фазы в результате экстракции;
- химическая стойкость к кислотам и окислителям;
- низкая летучесть, вязкость и токсичность;
- радиационная стойкость;
- низкая стоимость;
- относительная легкость регенерации.

В условиях фазового равновесия действует **правило фаз Гиббса**, устанавливающее соотношение между числом степеней свободы F , числом фаз Φ и числом независимых компонентов в системе K :

$$F = K - \Phi + n$$

где n - число параметров одинаковых во всех фазах.

Число компонентов K определяется числом независимых переменных, а именно химических соединений без числа уравнений, показывающих как эти соединения связаны между собой.

Классификация экстрагентов и механизмы экстракции

Известно три класса экстрагентов:

1. Нейтральные фосфорорганические экстрагенты (спирты, эфиры, альдегиды, кетоны);
2. Органические кислоты (жидкие катионообменники);
3. Амины (анионообменники).

Экстракционная способность производных фосфорной кислоты усиливается в ряду сверху - вниз в каждом столбце таблицы, что связано с удалением электроотрицательных атомов кислорода из левой части молекулы экстрагента.

Кислые алкилфосфаты			Нейтральные экстрагенты
Фосфорная кислота $\begin{array}{c} \text{HO} \backslash \\ \text{HO} - \text{P} = \text{O} \\ \text{HO} / \end{array}$	Моноалкилфосфат $\begin{array}{c} \text{R}_1\text{O} \backslash \\ \text{HO} - \text{P} = \text{O} \\ \text{HO} / \end{array}$	Диалкилфосфат $\begin{array}{c} \text{R}_1\text{O} \backslash \\ \text{R}_2\text{O} - \text{P} = \text{O} \\ \text{HO} / \end{array}$	Триалкилфосфат $\begin{array}{c} \text{R}_1\text{O} \backslash \\ \text{R}_2\text{O} - \text{P} = \text{O} \\ \text{R}_3\text{O} / \end{array}$
Фосфористая кислота $\begin{array}{c} \text{HO} \backslash \\ \text{HO} - \text{P} = \text{O} \\ \text{H} / \end{array}$	Алкилфосфонат $\begin{array}{c} \text{HO} \backslash \\ \text{HO} - \text{P} = \text{O} \\ \text{H} / \end{array}$	Моноалкилфосфонат $\begin{array}{c} \text{R}_1 \backslash \\ \text{R}_2\text{O} - \text{P} = \text{O} \\ \text{HO} / \end{array}$	Диалкилалкилфосфонат $\begin{array}{c} \text{R}_1 \backslash \\ \text{R}_2\text{O} - \text{P} = \text{O} \\ \text{R}_3\text{O} / \end{array}$
Фосфорноватистая кислота $\begin{array}{c} \text{H} \backslash \\ \text{H} - \text{P} = \text{O} \\ \text{HO} / \end{array}$	Алкилфосфинат $\begin{array}{c} \text{R}_1 \backslash \\ \text{H} - \text{P} = \text{O} \\ \text{HO} / \end{array}$	Моноалкилдиалкилфосфинат $\begin{array}{c} \text{R}_1 \backslash \\ \text{R}_2 - \text{P} = \text{O} \\ \text{HO} / \end{array}$	Фосфиноксин $\begin{array}{c} \text{R}_1 \backslash \\ \text{R}_2 - \text{P} = \text{O} \\ \text{R}_3\text{O} / \end{array}$
Фосфиноксин $\begin{array}{c} \text{H} \backslash \\ \text{H} - \text{P} = \text{O} \\ \text{H} / \end{array}$	Алкилфосфиноксид $\begin{array}{c} \text{R}_1 \backslash \\ \text{H} - \text{P} = \text{O} \\ \text{H} / \end{array}$	Диалкилфосфиноксид $\begin{array}{c} \text{R}_1 \backslash \\ \text{R}_2 - \text{P} = \text{O} \\ \text{H} / \end{array}$	Триалкилфосфиноксид $\begin{array}{c} \text{R}_1 \backslash \\ \text{R}_2 - \text{P} = \text{O} \\ \text{R}_3 / \end{array}$

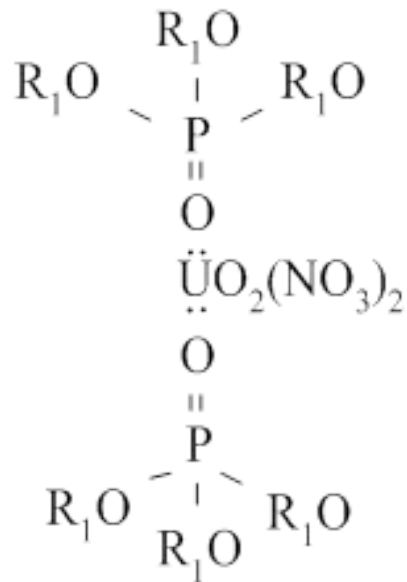
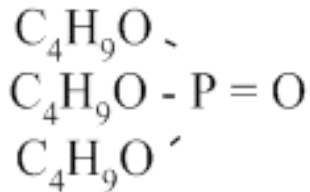
Механизмы экстракции различными классами экстрагентов

1) экстракция нейтральными экстрагентами



Образуется нейтральный сольватный комплекс, сольватное число трибутилфосфата для РЗЭ равно 3. Коэффициент распределения зависит от концентрации РЗЭ в растворе. Поэтому экстракцию ведут из концентрированных растворов РЗЭ (300-400 г/л) экстрагентом 100% ТБФ без разбавителя. Для уменьшения вязкости экстракцию ведут при температуре 40-50°C. При этом коэффициент разделения β незначительно уменьшается. Пример: $\beta_{\text{Nd/Pr}} = 5,4$ (20°C); 5,3(40°C); 4,1(60°C).

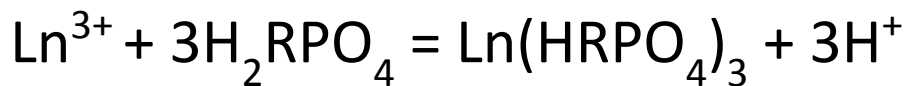
ТБФ



Для нейтральных фосфорорганических соединений характерно наличие высокого дипольного момента молекул. Значительная электроотрицательность фосфорильного атома кислорода объясняет большую склонность таких соединений координироваться с катионами металлов с образованием экстрагирующихся соединений. Координация происходит благодаря донорно-акцепторному взаимодействию с участием свободной пары электронов

Механизмы экстракции различными классами экстрагентов

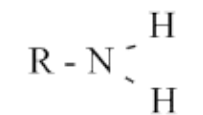
2) экстракция кислыми алкилфосфатами идет с образованием очень прочного, хорошо растворимого комплекса с катионами РЗЭ.



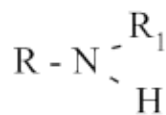
D растёт с ростом Z.

β растёт с ростом Z от 10^2 до 10^4 , что затрудняет реэкстракцию. Поэтому Ди-2ЭГФК применяют для отделения среднетяжелой группы РЗЭ от легкой.

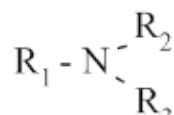
3) экстракция аминами осуществляется по механизму анионного обмена. Соли ЧАО обладают наибольшей селективностью. В нитратных растворах D падает с ростом Z.



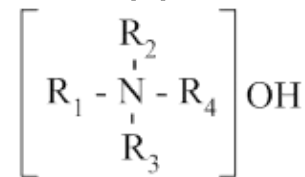
Первичные
амины



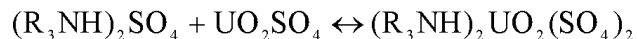
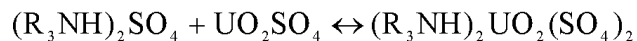
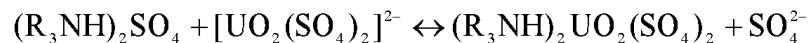
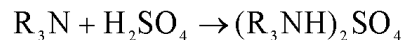
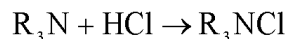
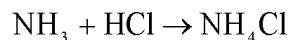
Вторичные
амины



Третичные
амины



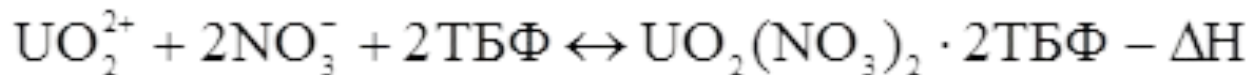
Четвертичное
аммониевое основание



Экстракция аминами протекает в течение нескольких секунд и только тогда, когда водная фаза содержит ионы H^+ . Важную роль при экстракции играет вода. Происходит ее вытеснение из внутренней координационной сферы экстрагента по мере его насыщения.

Равновесие экстракции

1) Экстракция нейтральными экстрагентами



Константа равновесия:

$$K_a = \frac{a_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}}}{a_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot a_{\text{NO}_3^-}^2 \cdot a_{\text{ТБФ}}^2}$$

$$K_a = \frac{C_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}}}{C_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot C_{\text{NO}_3^-}^2 \cdot C_{\text{ТБФ}}^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{комп}}}{\gamma_{\text{NO}_3^-}^2 \cdot \gamma_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot \gamma_{\text{ТБФ}}^2} = K_c \cdot \frac{\gamma_{\text{комп}}}{\gamma_i^{n-1} \cdot \gamma_{\text{ТБФ}}}$$

Связь константы равновесия с коэффициентом распределения D:

$$D = \frac{[C_U^{\text{орг}}]}{[C_U^{\text{водн}}]}$$

$$K_c = \frac{C_{\text{комп}}}{C_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot C_{\text{NO}_3^-}^2 \cdot C_{\text{ТБ}\Phi}^2}$$

$$D = K_c \cdot C_{\text{NO}_3^-}^2 \cdot C_{\text{ТБ}\Phi}^2$$

где $[C_U^{\text{орг}}]$, $[C_U^{\text{водн}}]$ — равновесная концентрация урана в водной и органической фазах.

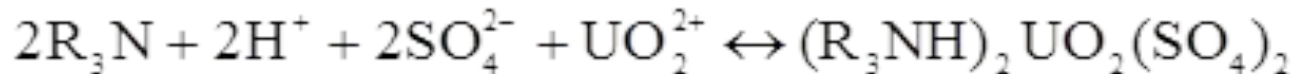
Так как процесс экзотермический, то повышение температуры будет смещать равновесие в сторону исходных веществ и ухудшать экстракцию. Что касается давления, то оно не влияет на систему не содержащую газообразных продуктов. При увеличении концентрации одноименных ионов NO_3^- коэффициент распределения D увеличивается в квадратичной зависимости.

Также коэффициент распределения увеличивается с увеличением концентрации экстрагента в органическом растворе. Несмотря на то, что коэффициент распределения возрастает с увеличением концентрации ТБФ, на практике работают с растворами 30-40% ТБФ с целью увеличения разности плотностей водной и органической фаз, уменьшения вязкости и таким образом ускорения самой медленной стадии – расслаиванию.

Физические свойства органического раствора

Вещество	Температура кипения $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Растворимость в воде, г/100г	Плотность р-ра	Температура вспышки, $t_{\text{вспышки}}, ^\circ\text{C}$
ТБФ	289	0,6	910	145
Керосин ($\mu=0,3-0,5$ сПз)	170-240	-	740	-

Факторы, влияющие на равновесие экстракции аминами



Константа равновесия:

$$K_a = \frac{C_{(R_3NH)_2UO_2(SO_4)_2}}{C_{UO_2^{2+}} \cdot C_{R_3N}^2 \cdot C_{H^+}^2 \cdot C_{SO_4^{2-}}^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{комп}}}{\gamma_{SO_4^{2-}}^2 \cdot \gamma_{R_3N}^2 \cdot \gamma_{H^+}^2 \cdot \gamma_{UO_2^{2+}}}$$

Коэффициент распределения:

$$D = K_a \cdot C_{R_3N}^2 \cdot C_{H^+}^2 \cdot C_{SO_4^{2-}}^2 \cdot \gamma_{\Sigma}$$

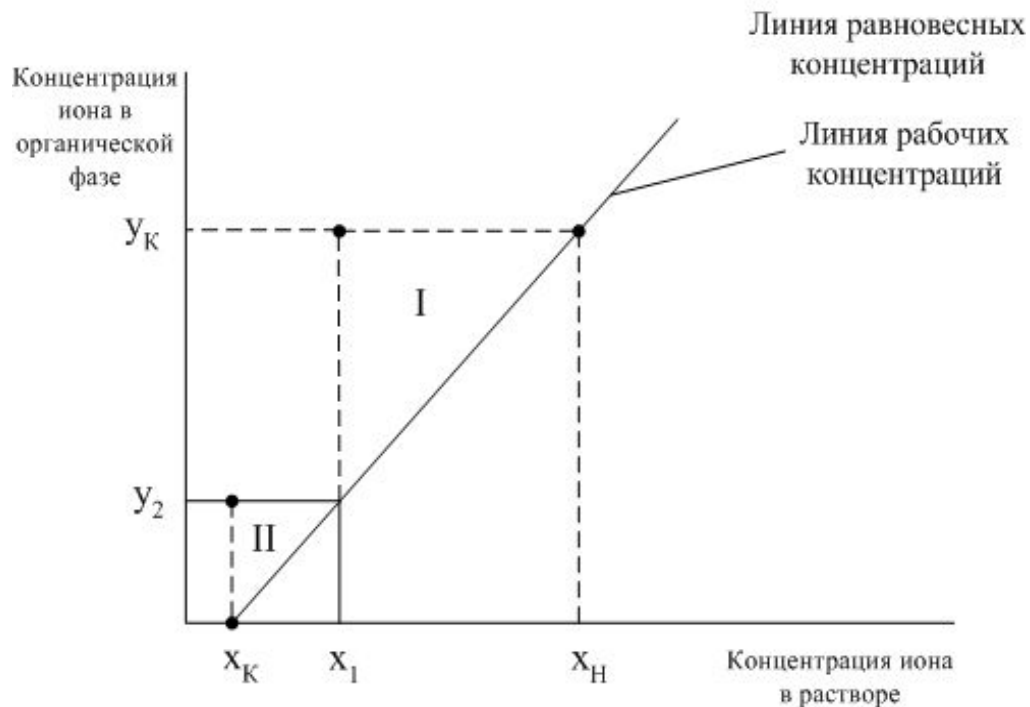
Факторы, влияющие на равновесие экстракции аминами:

- 1) константа равновесия – термодинамическая константа, которая отвечает за влияние давления, температуры и природы реагирующих веществ. Таким образом, с увеличением температуры коэффициент распределения уменьшается;
- 2) с увеличением концентрации амина коэффициент распределения увеличивается;
- 3) с увеличением кислотности среды коэффициент распределения увеличивается;
- 4) с увеличением концентрации сульфат - ионов коэффициент распределения увеличивается, так как возрастает комплексообразование;
- 5) чем больше разбавленные растворы участвуют в экстракции, тем меньшее влияние ионной силы и коэффициента активности.

Графический и аналитический способы расчета числа ступеней разделения

• Графический метод.

Графический метод расчета основан на построении изотермы экстракции.



Изотерма экстракции

X_H - начальная концентрация L_n в водном растворе;

X_K - конечная концентрация L_n в водном растворе;

Y_H - начальная концентрация L_n в органическом растворителе;

Y_K - конечная (равновесная) концентрация L_n в органическом растворителе

Теоретическая ступень – это один акт взаимодействия водной и органической фаз с протеканием химической реакции, в результате которой устанавливается термодинамическое равновесие, то есть дальше массоперенос не идет.

Таким образом, можно сделать вывод о том, за какое число теоретических ступеней контакта удастся достигнуть требуемой минимальной концентрации лантаноида в рафинате x_k .

Эффективность ступеней рассчитывается по следующей формуле:

$$\text{КПД} = \frac{n_{\text{теор}}}{n_{\text{практ}}} \cdot 100\%$$

$n_{\text{теор}}$ - число теоретических ступеней массопереноса;

$n_{\text{практ}}$ - число реальных ступеней массопереноса, причем $n_{\text{практ}} \geq n_{\text{теор}}$

- **Аналитический метод.**

Если коэффициент распределения величина постоянная, то число теоретических ступеней рассчитывают из уравнения:

$$\varphi = \frac{X_K}{X_H} = \frac{K - 1}{K^{n+1} - 1}$$

$$K = D \cdot \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{вод}}}$$

где φ - непрореагировавшая часть вещества;

X_K, X_H - конечная и начальная концентрация извлекаемого вещества в водной фазе;

K - коэффициент экстракции;

$V_{\text{орг}}, V_{\text{вод}}$ - объемы фаз;

n - теоретическое число ступеней.

Зная величину коэффициента распределения D и соотношение объемов фаз, найденное из материального баланса процесса, определяют величину коэффициента экстракции K . Значением непрореагировавшей части вещества ϕ задаются (например, 0,001г/л) и рассчитывают величину теоретических ступеней.

Кинетика экстракции

Процесс экстракционного разделения осуществляется в две стадии:

- 1) стадия эмульгирования;
- 2) стадия расслаивания.

В общем случае скорость процесса зависит от:

- градиента концентраций;
- температуры;
- вязкости водной и органической фаз;
- площади массопередачи;
- толщины диффузионного слоя.

Таким образом, скорость экстракции будет возрастать при следующих условиях:

- с увеличением границы раздела фаз путем интенсивного перемешивания;
- при возрастании температуры за счет понижения вязкости растворов и увеличения константы скорости химической реакции;
- путем уменьшения толщины диффузионного слоя за счет увеличения скорости движения фаз;
- за счет использования более концентрированных растворов реагентов.

Так как скорость химической реакции много больше скорости диффузии, то лимитирующей стадией процесса экстрагирования актиноидных и лантаноидных элементов нейтральными экстрагентами определяется диффузией

- **Расслаивание.**

Скорость расслаивания тем выше:

- чем больше разница плотностей водной и органической фазы, а это достигается за счет использования разбавителей экстрагента;
- чем меньше вязкость, а это достигается путем разбавления экстрагента и увеличения температуры;
- чем больше размер капель, тогда время расслаивания минимально;
- чем меньше расстояние капель до сплошной фазы, тем меньше время расслаивания.

- **Коалесценция** – слияние капель одной фазы.

Переработка лопаритового концентрата

Р-р хлоридов после очистки от Th, U и Ra поступает на противоточный экстракционный каскад, где с помощью Ди-2ЭГФК концентрируется наиболее ценная фракция Sm, Eu, Gd.

Eu извлекают путем восст.-я до 2-х валентного состояния с последующим осаждением. Sm и Gd разделяют экстракцией.

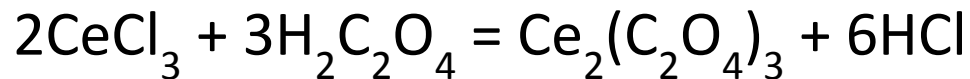
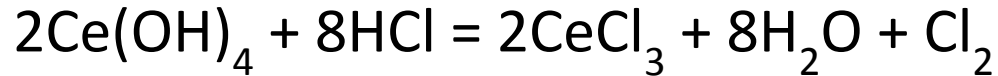
Легкую группу La Ce Pr Nd перерабатывают так:

- 1 Осаждают фториды РЗЭ для получения мишметалла.
- 2 Получают индивидуальные РЗЭ.

Вначале выделяют Ce путем окисления до Ce^{4+} и осаждением гидроксида при $70-80^{\circ}C$ и $pH_{0,7-1}$.

Для нейтрализации HCl используют Na_2CO_3

Осадок $\text{Ce}(\text{OH})_4 + \text{MnO}_2$ растворяют в HCl и осаждают оксалат церия.

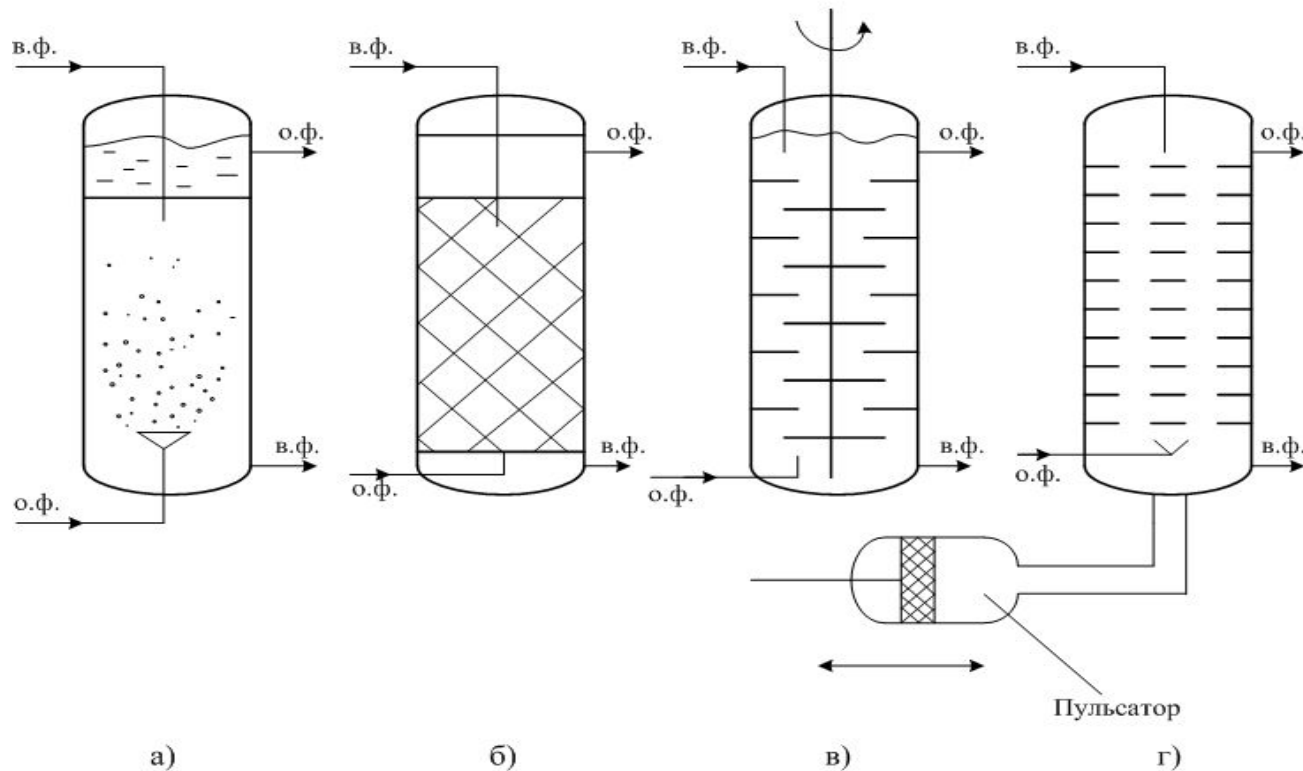


MnCl_2 остается в растворе.

Раствор La, Pr, Nd разделяют на многоступенчатом экстракционном каскаде с использованием экстрагента 100% ТБФ. Для достижения высокой чистоты 99,99 – 99,9999% необходим каскад в 50-90 ступеней.

Экстракционное оборудование

- **Экстракционные колонные аппараты.**



Колонные
экстракторы

Достоинства тарельчатой колонны:

- высокая производительность;
- отсутствие вращающихся частей и механизмов;
- в одной колонне по высоте реализуется 2 и более ступеней разделения;
- низкое энергопотребление.

Недостатки тарельчатой колонны:

- требуется точное регулирование расхода реагентов;
- во время останова и пуска колонны происходят потери больших объемов раствора.

Пульсации в колонне обеспечиваются поршневым насосом и создают наиболее эффективный массоперенос за счет хорошего диспергирования жидкости на тарелях и увеличения относительной скорости движения фаз.