

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение

высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИЯТШ

_____ О.Ю. Долматов
« __ » _____ 2021 г.

В.А. Карелин

ИОНООБМЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ $^{238}\text{U}_{92}$ и $^{234}\text{Th}_{90}$

Учебное пособие по учебной дисциплине «Радиохимия»
для студентов IV курса, обучающихся по направлению 18.05.02
«Химическая технология материалов
современной энергетики»

Издательство
Томского политехнического университета
2021

УДК 543.52:546.791

ББК 00000

А00

Карелин В.А.

А00 Лабораторный практикум по Радиохимии для студентов IV курса, обучающихся по направлению 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики» / В.А. Карелин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – 101 с.

УДК 543.52:546.791

ББК 00000

Учебное пособие рассмотрено и рекомендовано
к изданию методическим семинаром отделения
ядерно-топливного цикла ИЯТШ
«___»_____ 2021 г.

Руководитель отделения
доктор технических наук, доцент

_____ *А.Г. Горюнов*

© ФГБОУ
ВПО НИ
ТПУ, 2019
© Карелин
В.А., 2019

Содержание

1	Основы процесса ионного обмена	4
1.1	Общие сведения об ионитах и ионном обмене	4
1.2	Характеристика анионита	8
1.3	Разделение $^{238}\text{U}_{92}$ и $^{234}\text{Th}_{90}$ на анионите АВ-17×8	9
2	Методика проведения исследований	10
2.1	Реактивы и приборы	10
2.2	Последовательность выполнения исследований	10
2.3	Вопросы (для самоконтроля)	11
	Список литературы	12

1. Основы процесса ионного обмена

1.1. Общие сведения об ионитах и ионном обмене

Иониты относятся к классу химически активных полимеров (ХАП). Они способны участвовать в гетерогенных реакциях обмена ионов (иониты), в окислительно-восстановительных реакциях (редокситы) или в реакциях комплексообразования (комплекситы). Реакции обмена ионов, окисления-восстановления или комплексообразования происходят между фазой водного раствора и фазой ХАП.

В лабораторной работе используется ионит – химически активный полимер, способный к обмену ионов с фазой внешнего водного раствора.

По природе, свойствам и методам получения различают органические (синтетические) и неорганические иониты. Неорганические иониты бывают природные (естественные) и искусственные. Органические иониты (ионообменные смолы) в подавляющем большинстве случаев получают искусственно, синтезируя эти химически активные полимеры (высокомолекулярные вещества) из низкомолекулярных органических веществ (мономеров) с помощью реакций полимеризации или поликонденсации.

В настоящей работе используется органический ионит АВ-17. Поэтому в дальнейшем речь будет идти только об органических ионитах, которые для краткости будут называться просто ионитами.

Органический ионит – синтетическое высокомолекулярное вещество, представляющее собой полиэлектролит, практически нерастворимый в воде и других растворителях, но набухающий в них и обладающий способностью к обмену ионами с фазой водного раствора. Ионный обмен (ионообменная сорбция) – процесс извлечения ионов из водного раствора ионитом, сопровождающийся

выделением из ионита в водный раствор эквивалентного количества ионов того же знака заряда.

Если между фазой ионита и водным раствором обмениваются катионы, то такой процесс называют катионным обменом, (катионообменной сорбцией), а сам ионит – катионитом. Если обмениваются анионы, процесс называют анионным обменом (анионообменной сорбцией), а способный к обмену анионов ионит – анионитом.

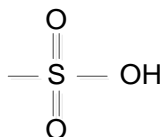
Все основные свойства нонитов (нерастворимость в воде и других растворителях, способность к набуханию в воде и других растворителях, способность к обмену ионами с водным раствором, скорость, с которой протекает обмен ионов и др.) определяется их структурой и составом. Органические иониты состоят из высокополимерной пространственной (трехмерной) сетки углеводородных цепей, называемой каркасом или матрицей, и закрепленных на этом углеводородном каркасе активных (ионогенных) групп. Если активные группы имеют кислотный характер, то нонит, способный к обмену катионов, называется катионитом. Если активные группы ионита имеют основной характер, то ионит, способный к обмену анионами, является анионитом. Катиониты представляют собой полимерные высокомолекулярные кислоты (поликислоты), а аниониты – полимерные высокомолекулярные основания (полиоснования).

Кроме катионитов и анионитов существуют также амфолиты – амфотерные полиэлектролиты, содержащие в своем составе как кислотные, так и основные активные группы. Амфолиты способны проявлять одновременно и свойства катионов и свойства анионов, т.е. обменивать одновременно и катионы и анионы. Амфолиты характеризуются большей избирательностью (селективностью) по отношению к некоторым катионам и анионам по сравнению с катионитами и анионитами.

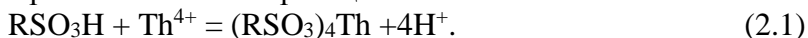
Активные (ионогенные) группы состоят из фиксированных ионов и протонов. Фиксированные ионы жестко

прикреплены к каркасу (матрице) ионита ковалентной связью и неспособных поэтому покинуть ионит (пересечь границу ионит-раствор). Противоионы (обмениваемые ионы) – подвижные ионы, имеющие заряд фиксированного иона, и электрически уравнивающие (нейтрализующие) его. Противоионы могут двигаться внутри ионита и выходить за его пределы во внешний водный раствор, обмениваясь на другие ионы, переходящие в ионит из водного раствора.

Рассмотрим в качестве примера сульфокатионит КУ-2. Активной группой у сульфокатионита является группа $-\text{SO}_3\text{H}$, структурная формула которой имеет вид:

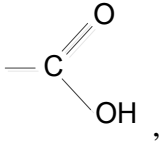


Обозначив каркас ионита символом R, формулу сульфокатионита можно записать в виде RSO_3H . Противоионом у такого ионита является кислотный водород H^+ , который способен обмениваться на катионы металлов из водного раствора, например на ионы Th^{4+} по реакции:

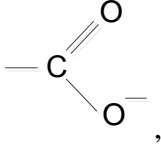


Как видно из уравнения реакции ионного обмена (2.1), такой **обмен осуществляется в эквивалентном соотношении: один четырехзарядный катион тория замещает в ионите четыре иона водорода, которые переходят в водный раствор.** При замещении иона водорода на ион металла поликислота превращается в соответствующую соль (солевую форму катионита). В реакции (1) **водородная (кислотная) форма катионита превращается в его ториевую (солевую) форму.** Фиксированным ионом у сульфо-катионита является ион SO_3^- , связанный жесткой ковалентной связью с матрицей ионита R.

У карбоксильных катионитов (например, СГ-1) активная (ионогенная) карбоксильная группа имеет вид

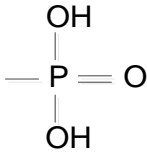


фиксированный ион



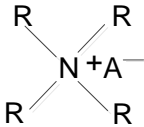
а обмениваемый ион или противоион H^+ .

У фосфорнокислого катионита КФ-7 активной группой является: фосфоновая группа

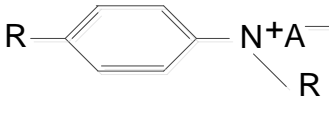


фиксированным ионом $-\text{PO}_3^{2-}$, а противоионы представляют собой два иона водорода H^+ в каждой активной группе катионита.

У анионитов активными группами могут являться соли четвертичного аммониевого или пиридиниевого основания:

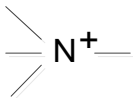


или



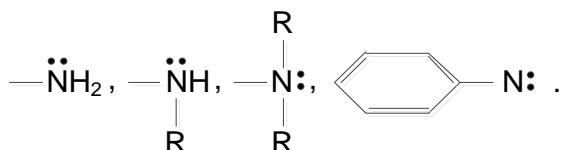
где R – углеводородные радикалы или каркас, а A^- – анион соли.

Анион соли – это противоион в активной группе, а ион

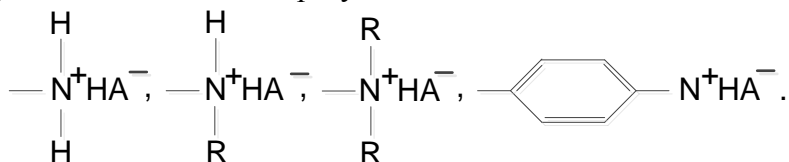


является фиксированным ионом. Аниониты с четвертичным азотом – это **высокоосновные аниониты**.

Кроме того активная группа в анионите может образоваться на основе первичной, вторичной или третичной аминогруппы, а также на основе третичной пиридиниевой группы:



В процессе присоединения в кислой среде к этим группам молекулы кислоты также образуют **соли алкиламмония**



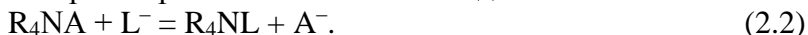
В них аналогичным образом анион A^- – **противоион**, а остающаяся часть – **фиксированный ион**.

Кроме азотсодержащих анионитов существуют фосфор- и мышьяк- содержащие аниониты. Они имеют аналогичные вышеописанным структуры, но вместо атомов азота в них находятся атомы P или As.

1.2. Характеристика анионита

В данной работе используется анионит АВ-17×8. В его названии буквы АВ обозначают анионит высокоосновный, 17 – порядковый номер в серии анионитов, а цифра 8 отражает содержание (в массовых процентах) мономера – дивинилбензола (ДВБ) в исходной смеси для синтеза анионита. Чем выше процентное содержание ДВБ, тем более плотную упаковку имеет (тем сильнее "сшит") каркас ионита. Ионит АВ-17×8 с 8 % ДВБ относится к числу анионитов со средней степенью сшитости. Поскольку этот анионит высокоосновный, в активной группе у

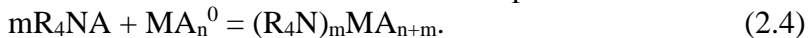
него находится катион четвертичного аммониевого основания R_4N^+ и формулу соли анионита с анионом А можно схематично записать в виде $R_4N^+A^-$ или просто R_4NA . Реакцию анионного обмена, в которой анион A^- в ионите обменивается на анион L^- из водного раствора можно записать в виде:



Аниониты способны обменивать свои анионы не только на обычные анионы из водного раствора, но и на анионные комплексы металлов MA_{n+m}^{m-} :



Анионит может сорбировать не только анионные, но и нейтральные комплексы металлов MA_n^0 по реакции:



Механизм, описываемый уравнениями (2.3) и (2.4) называют **механизмом ионообменного извлечения анионных комплексов металла**.

1.3. Разделение $^{238}U_{92}$ и $^{234}Th_{90}$ на анионите АВ-17×8

Разделение $^{238}U_{92}$ и $^{234}Th_{90}$ основано на различии в их комплексообразовании. **Шестивалентный уран** в растворах соляной кислоты с концентрацией выше 6 М образует прочный анионный комплекс $UO_2Cl_4^{2-}$, а торий комплексов не образует и остается в растворе в виде катиона Th^{4+} .

Цель настоящей работы – отделение $^{238}U_{92}$ от $^{234}Th_{90}$ методом ионного обмена.

Для ионообменного разделения используют анионит АВ-17×8 в Cl^- форме.

При пропускании через этот анионит раствора, содержащего уран и торий в 7 М растворе HCl, анионный комплекс U^{6+} сорбируется анионитом, а Th^{4+} остается в фильтрате.

Процесс анионообменной сорбции U^{6+} из солянокислых сред в соответствии с реакцией (2.3) можно записать в виде:



а процесс 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 (2.5) и (2.6) в левую сторону.

2. Методика проведения исследований

2.1. Реактивы и приборы:

- уранилнитрат, навески содержащие ~100 мг урана;
- соляная кислота, концентрированная;
- соляная кислота, 7 М раствор;
- азотная кислота, 1 М раствор;
- анионит АВ-17×8 в Cl^- -форме;
- бюретка объемом 25 мл;
- стакан термостойкий объемом 50 мл;
- электроплитка;
- алюминиевая фольга для приготовления мишеней;
- пересчетный прибор для измерения β -излучения.

2.2. Последовательность выполнения исследований

2.2.1. Перед началом работы анионит АВ-17×8 в Cl^- форме промывают 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. Необходимо следить за тем, чтобы над поверхностью смолы всегда был слой раствора.

2.2.2. Навеску $UO_2(NO_3)_2$, содержащую ~100 мг урана, помещают в термостойкий стакан объемом 50 мл и 2 раза выпаривают досуха с концентрированной HCl (~ 5-7 мл). Сухой остаток растворяют в 10 мл 7 М раствора HCl .

2.2.3. Подготовленный раствор пропускают через ионообменную колонку в течение 30 мин.

2.2.4. Затем колонку промывают 30 мл 7 М раствора HCl со скоростью 2 капли в секунду.

Собранный раствор упаривают в термостойком стакане досуха.

2.2.5. Остаток, содержащий $^{234}\text{Th}_{90}$, растворяют в 5 мл 1 М раствора HNO_3 . Отбирают на мишень 0,5 мл раствора и с помощью пересчетного прибора для измерения β -излучения определяют β -активность образца (A_{Th}).

2.2.6. Уран из колонки элюируют 30 мл дистиллированной воды со скоростью 1 капля в секунду.

Раствор, содержащий уран упаривают досуха. Остаток растворяют в 5 мл 1 М раствора HNO_3 , отбирают на мишень 0,5 мл раствора и определяют его β -активность (A_{U}).

2.2.7. По β -активности проб, содержащих уран и торий делают вывод о чистоте их ионообменного разделения.

Степень отделения s Th от U определяют по уравнению:

$$s_{\text{Th/U}} = \frac{A_{\text{Th}}}{A_{\text{U}}}, \text{ раз.}$$

По результатам выполненных исследований составляют отчет.

2.3. Вопросы (для самоконтроля)

1. Понятие процесса ионного обмена.
2. Химически активные полимеры и их свойства.
3. Катиониты и аниониты, их свойства.
4. Структура и свойства катионита КУ-2. Реакция ионного обмена для Th.
5. Структура ионогенных групп карбоксильного и фосфорнокислого катионотов.
6. Структура активных групп анионитов, солей алкиламмония.
7. Характеристика анионита АВ-17×8.
8. Процесс разделения U и Th на анионите АВ-17×8.

9. Условия сорбции и десорбции U на анионите АВ-17×8.
10. Особенности процесса ионообменного разделения U и Th.
11. Равновесие процессов ионного обмена U и Th.

Список литературы

1. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2006. – 396 с.
1. Бойко В.И., Власов В.А., Жерин И.И. и др. Торий в ядерном топливном цикле. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2006. – 360 с.
3. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. Учебник для ВУЗов. – М.: Атомиздат, 1978. – 336 с.
4. Шведов В.П., Седов В.М., Рыбальченко И.Л. и др. / Под общей ред. И.Д. Морохова. – М.: Атомиздат, 1979. – 336 с.
5. Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. Изд. 2-е. – М.: Атомиздат, 1974.
6. Галкин Н.П. Судариков Б.Н., Шишков Ю.Д. Технология урана. / Под общей ред. Н.П. Галкина, Б.Н. Сударикова. – М.: Атомиздат, 1964. – 310 с.
7. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Торий в ядерной энергетике. – М.: Техносфера, 2014. – 288 с.

Учебное издание

КАРЕЛИН Владимир Александрович

ИОНООБМЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ $^{238}\text{U}_{92}$ и $^{234}\text{Th}_{90}$

Учебно-методическое пособие

Корректурa *Д.В. Заремба*
Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Подписано к печати _____.
Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. _____. Уч.-изд. л. _____.
Заказ xxx-19. Тираж ___ экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ