

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

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ $^{238}\text{U}_{92}$ И ПРОДУКТОВ ЕГО
ДЕЛЕНИЯ**

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 Описание лабораторной работы по Радиохимии «Экстракционное разделение $^{238}\text{U}_{92}$ и продуктов его деления» 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, 2021. – 17 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 на правах кафедры
кандидат технических наук, доцент

_____ *А.Г. Горюнов*

© ФГАОУ
ВО НИ ТПУ,
2021
© Карелин
В.А., 2021

Содержание

1. Экстракционное разделение $^{238}\text{U}_{92}$ и продуктов его деления	4
1.1 Методы разделения радиоактивных элементов	4
1.1.1 Экстракция и экстракционное равновесие	4
1.1.2 Экстракционное разделение $^{238}\text{U}_{92}$ и $^{234}\text{Th}_{90}$	9
2 Методика проведения исследований	11
2.1 Реактивы, приборы, посуда	11
2.2 Последовательность выполнения исследований	12
3 Вопросы (для самоконтроля)	13
Список литературы	13

1. Экстракционное разделение $^{238}\text{U}_{92}$ и продуктов его деления

1.1. Методы разделения радиоактивных элементов

Разделение элементов, в том числе и радиоактивных, проводят в двухфазных гетерогенных системах, в которых разделяемые элементы распределяются между фазами в различной степени. Основными методами выделения и очистки радионуклидов являются: экстракция, соосаждение, адсорбция, хроматография, электрохимическое и электролитическое выделение, отгонка.

1.1.1. Экстракция и экстракционное равновесие

Экстракция – это извлечение вещества из одной жидкой фазы (обычно водного раствора) в другую (обычно органическую). Экстракция представляет собой современный высокоэффективный процесс извлечения, разделения, концентрирования и очистки веществ, нашедший широкое применение в технологии, аналитической и препаративной химии. Большое значение имеет экстракция в радиохимии и в радиохимической технологии, где попользуется для выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и отдельных радионуклидов.

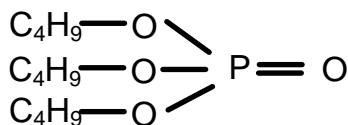
Органическая фаза при экстракции может состоять из одного вещества, которое называют экстрагентом или экстракционным реагентом. Экстрагент образует с веществом, извлекающимся из водной фазы в органическую, комплексную соль или другое соединение. Это соединение называют экстрагирующимся или экстракционным соединением. Как и экстрагент, экстракционное соединение малорастворимо в водной и хорошо растворимо в органической фазе, что приводит к переходу извлекаемого вещества из водной фазы в органическую. На практике органическая фаза чаще всего представляет собой многокомпонентный раствор, в котором

кроме экстрагента (Э) и экстракционного соединения (ЭС) присутствует разбавитель, а иногда и другие компоненты.

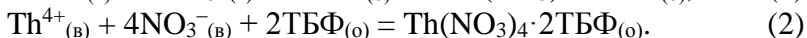
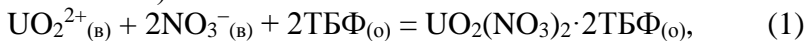
Органическую фазу, содержащую извлеченное из водной фазы вещество в виде ЭС, называют экстрактом.

Разбавитель – инертный органический растворитель, используемый для растворения твердых экстрагентов, повышения растворимости экстракционного соединения в органической фазе, а также для улучшения гидродинамических свойств (уменьшения вязкости, уменьшения или увеличения плотности) органической фазы. Иногда применение разбавителя улучшает и экстракционные свойства органической фазы, например, селективности (избирательности) экстракции. Сам по себе **разбавитель не способен экстрагировать из водного раствора вещество.**

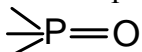
В качестве примера, экстрагента рассмотрим трибутиловый эфир фосфорной кислоты (сложный эфир) – трибутилфосфат, сокращенно обозначаемый ТБФ:



ТБФ способен экстрагировать четырех- и шестивалентные актиноиды из азотнокислых водных растворов. Например, **экстракция шестивалентного урана и четырехвалентного тория** протекает по уравнениям (нижние индексы (В) и (О) обозначают фазу в которой находится данное вещество или ион):



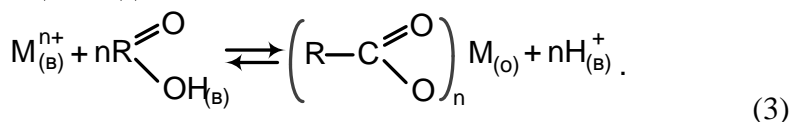
Образующиеся по реакциям (3.1) и (3.2) экстракционные соединения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ представляют собой координационные (комплексные) соединения, в которых электронодонорный атом кислорода фосфорильной группы



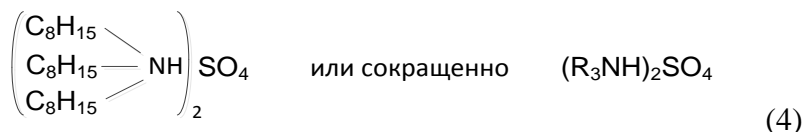
образует донорно-акцепторную связь с экстрагируемым металлом. Образование такого экстракционного соединения (ЭС) рассматривают как процесс сольватации экстрагируемой соли металла экстрагентом. **Число молекул экстрагента, входящих в ЭС**, называют **сольватным числом** и обычно обозначают буквой q . В реакциях (3.1) и (3.2) $q=2$, т.е. образуются **дисольваты**. В реакции (3.1) образуется дисольват уранил-нитрата, а в реакции (3.2) – дисольват нитрата тория с ТБФ.

Рассмотренный механизм экстракции с образованием в органической фазе сольватов, т.е. экстракционных соединений, в которых донорный атом активной группы экстрагента образует координационную связь с ионом металла, получил название **сольватного или координационного механизма экстракции**. Экстрагенты, экстрагирующие по сольватному механизму, представляют собой нейтральные соединения, например, кетоны, простые и сложные эфиры.

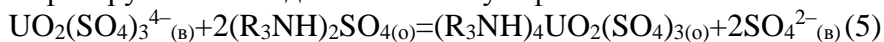
Возможна экстракция и по другим механизмам, например, **экстракция по катионообменному механизму**. В этом случае экстрагируемый металл в форме катиона переходит в органическую фазу, замещая водород органической кислоты, являющийся экстрагентом. Например, реакция экстракции металла M в виде катиона M^{n+} карбоновой кислотой записывается в следующем виде:



Еще одним важным классом экстракционных процессов является экстракция нейтральных или анионных комплексов металлов солями органических оснований (например, аминов или четвертичных аммониевых оснований). Ее часто называют **экстракцией по анионообменному механизму**. По такому механизму сульфат триоктиламмония



экстрагирует U^{6+} в виде анионных сульфатных комплексов:



В качестве разбавителей экстрагента чаще всего используют предельные алифатические или ароматические углеводороды в виде керосиновых фракций перегонки нефти. Иногда применяют так называемые тяжелые разбавители, например тетрахлорид углерода CCl_4 , гексахлорбутadiен (ГХБД) C_6Cl_6 и т.п. При их использовании органическая фаза имеет бóльшую плотность, чем водная и в гетерогенной экстракционной системе образует нижний, более плотный слой.

С количественной стороны экстракция данного металла характеризуется его **коэффициентом распределения α** , представляющим собой **отношение общих (аналитических) концентраций металла в органической и водной фазах, находящихся в равновесии между собой**:

$$\alpha = \frac{c_{\text{M}(\text{O})}}{c_{\text{M}(\text{B})}} \quad (6)$$

Коэффициент распределения – важная практическая характеристика экстракционного процесса. На основе значений α в зависимости от $c_{\text{M}(\text{B})}$ или значений $c_{\text{M}(\text{O})}$ в зависимости от $c_{\text{M}(\text{B})}$ проводят **расчет экстракционной аппаратуры**.

С термодинамической точки зрения экстракция характеризуется **термодинамической константой экстракции K_a** . Это термодинамическая константа равновесия гетерогенной реакции экстракции. Например, для реакции (1):

$$K_a = \frac{a_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}_{(\text{O})}}}{a_{\text{UO}_2^{2+}(\text{B})} \cdot a_{\text{NO}_3^-(\text{B})}^2 \cdot a_{\text{ТБФ}}^2} \quad (7)$$

Выразим зависимость между практической (α) и термодинамической (K_a) характеристикой процесса экстракции

на примере экстракции уранил-нитрата трибутилфосфатом по реакции (1). Для этого прежде всего представим K_a , выраженное уравнением (7) как произведение концентрационной константы экстракции K_c и соответствующей ей функции коэффициентов активности:

$$K_a = K_c \cdot K_\gamma. \quad (8)$$

$$K_c = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]_o}{[\text{UO}_2^{2+}]_в \cdot [\text{NO}_3^-]_в^2 \cdot 2\text{ТБФ}_o^2}; \quad (9)$$

$$K_\gamma = \frac{\gamma_c}{\gamma_\pm^3 \cdot \gamma_3^2}; \quad (10)$$

$$K_c = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]_o}{[\text{UO}_2^{2+}]_в \cdot [\text{NO}_3^-]_в^2 \cdot [\text{ТБФ}]_{o2}} \cdot \frac{\gamma_c}{\gamma_\pm^3 \cdot \gamma_3^2}; \quad (11)$$

где квадратные скобки обозначают равновесные концентрации;

γ_c и γ_3 – коэффициенты активности, экстракционного соединения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ и экстрагента ТБФ , соответственно;

γ_\pm – среднеионный коэффициент активности $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

В органической фазе весь уран находится в виде одного соединения – ЭС, представляющего собой дисольват уранил-нитрата:

$$c_{\text{U(o)}} = [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]_o. \quad (12)$$

Общую концентрацию урана в водной фазе можно определить из выражения для функции закомплексованности:

$$\Phi_M = \frac{c_M}{[M^{n+}]} = 1 + \sum \beta_{c,l} [L]. \quad (13)$$

где c_M – общая (аналитическая) концентрация металла в водном растворе;

$[M^{n+}]$ – равновесная концентрация свободных (не связанных в комплексы) ионов металла M^{n+} ;

$\beta_{c,l}$ – общая концентрационная константа комплексообразования металла; с лигандом – комплексообразователем L^- по l первым ступеням;

$[L^-]$ – равновесная концентрация свободного (не связанного в комплексы) лиганда L^- .

Для нашего случая на основании уравнения (12) получим:
 $c_{U(o)} = [UO_2^+] \cdot \Phi_U$. (14)

Из уравнений (5), (12) и (14) выразим коэффициент распределения урана α_U при экстракции уранил-нитрата по уравнению (3.1):

$$\alpha = \frac{c_{U(o)}}{c_{U(b)}} = \frac{([UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ]_o)}{[UO_2^{2+}]_b \cdot \Phi_U} \quad (15)$$

Из уравнений (3.10) и (3.14) получим:

$$K_a = \frac{\alpha \cdot \Phi_U}{[NO_3^-]_b^2 \cdot [ТБФ]_o^2} \cdot \frac{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_3}{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_3} \quad (16)$$

или

$$\alpha = K_a \cdot [NO_3^-] \cdot [ТБФ]_o^2 \cdot \frac{1}{\Phi_U} \cdot \frac{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_3}{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_3} \quad (17)$$

Выражение (3.16) позволяет провести анализ факторов, влияющих на значение коэффициента распределения. Анализ этих факторов проведен в лекционном курсе.

В случае, когда возможна экстракция двух или нескольких элементов, кроме понятия коэффициент распределения для каждого из них используют также понятие коэффициент разделения. Например, коэффициент разделения урана и тория при экстракции по уравнениям (1) и (2):

$$\beta = \frac{\alpha_U}{\alpha_{Th}}$$

1.1.2. Экстракционное разделение $^{238}U_{92}$ и $^{234}Th_{90}$

Разделение $^{238}U_{92}$ и $^{234}Th_{90}$ экстракционным методом с использованием в качестве экстрагента сложного эфира фосфорной кислоты – трибутилфосфата является **целью работы**.

Известно, что природные радиоактивные элементы образуют три ряда генетически связанных между собой

нуклидов, начинающихся с ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . На рис. 1 показан радиоактивный ряд $^{238}\text{U}_{92}$.

U	^{238}U 4,51·10 ⁹ лет		^{234}U 2,48·10 ⁵ лет				92
Pa	α	$^{234}\text{Ux}_2$ 1,18 мин ^{234}Uz 6,7 час	β	α			91
Th	$^{234}\text{Ux}_1$ 24,1 дня		^{230}Th 7,52·10 ⁴ лет				90
Ac			α				89
Ra			^{226}Ra 1622 лет				88
Fr			α				87
Rn			^{222}Rn 3,825 дня				86
At			α	^{219}At 1,3 с			85
Po			^{218}RaA 3,05 мин	α (0,02 %)	$^{214}\text{RaC}'$ 1,6·10 ⁻⁴ с	^{210}RaF 138,8 дня	84
Bi			α	^{214}RaC 19,7 мин	β (99,6 %)	^{210}RaE 5,01 дня	83
Pb			^{214}RaB 26,8 мин	α (0,04 %)	^{210}RaD 22 года	β (5·10 ⁻⁵ %)	82
Tl			β	$^{210}\text{RaC}''$ 1,32 мин	α (1,8·10 ⁻⁴ %)	$^{206}\text{RaE}''$ 4,3 мин	81
Hg					^{206}Hg 8,5 мин	β	80

Рис. 1. Радиоактивный ряд $^{238}\text{U}_{92}$

Максимальное разделение урана и тория при экстракции трибутилфосфатом происходит в том случае, если органическая фаза близка к насыщению по урану.

В результате α -распада ^{238}U превращается в β -активный ^{234}Th (UX_1) с периодом полураспада 24,1 дня.

Установлено, что U^{6+} в отсутствие высаливателей экстрагируется ТБФ значительно лучше, чем торий.

В табл. 1 представлены коэффициенты распределения и коэффициенты разделения при экстракции урана и тория из азотнокислого раствора.

Коэффициенты разделения β всегда больше 1, поэтому при экстракции урана и тория при любых их концентрациях в водной фазе торий всегда накапливается в воднохвостовом растворе, а уран – в экстракте.

Таблица 1. Коэффициенты распределения и разделения урана и тория (водная фаза 4М HNO_3)

Концентрация ТБФ в керосине, %	D_{Th}	$D_{\text{U}(6+)}$	$\beta = \frac{\alpha_{\text{U}}}{\alpha_{\text{Th}}}$
5	0,04	6	150
40	0,5	20	40

2. Методика выполнения исследований

2.1. Реактивы, приборы, посуда

- уранил-нитрат, 20 %-ный раствор;
- ТБФ в синтине (или бензине галоша), 30 %-ный раствор;
- азотная кислота, 2 М раствор;
- пересчетный прибор для регистрации β -излучения;
- пробирка на 10 мл с притертой пробкой – 1 шт.;
- микропипетка на 1 мл – 1 шт.;
- пробирка (для органической фазы) на 10 мл – 4 шт.;
- колба коническая на 100 мл для 2 М HNO_3 ;
- алюминиевая фольга (для мишеней).

2.2. Последовательность выполнения исследований

2.2.1. Приготавливают 10 мл 30 %-ного раствора ТБФ в синтине или бензине галоша. Для этого микропипеткой отбирают 0,5 мл ТБФ, переносят в мерную пробирку на 10 мл и доводят объем пробирки до 10 мл синтином или бензином галоша. Содержимое пробирки тщательно перемешивают. Необходима точность отмеривания объема ТБФ для получения 30 %-ного раствора ТБФ в синтине или бензине галоша.

2.2.2. В пробирку с притертой пробкой вносят 3 мл 20 %-ного раствора, уранил-нитрата и 3 мл 30 %-ного раствора ТБФ в синтине (или бензине галоша). Пробирку закрывают пробкой и встряхивают в течение 3 минут.

2.2.3. После расслаивания фаз верхний органический слой осторожно удаляют с помощью микропипетки в мерную пробирку.

2.2.4. В пробирку с раствором уранил-нитрата добавляют 3 мл экстрагента, повторяют экстрагирование и разделение фаз. Экстракт удаляют в ту же мерную пробирку.

2.2.5. В пробирку с раствором уранил-нитрата добавляют 1 каплю 2 М раствора HNO_3 , 3 мл экстрагента и проводят третье экстрагирование и разделение фаз.

2.2.6. Все 3 экстракта собирают в одну мерную пробирку. Записывают общий объем органической фазы V .

2.2.7. Замечают и записывают объем водной фазы после экстракции V_c .

2.2.8. Определяют удельную β -активность водной и органической фаз, отбирая на мишени из алюминиевой фольги по 0,2 мл каждой фазы.

2.2.9. Рассчитывают процент извлечения T_h в органическую фазу по формуле:

$$P = \frac{A_1 \cdot V_1 \cdot 100}{A_2 \cdot V_2 + A_1 \cdot V_1}, \%,$$

где A_1 и A_2 – удельные активности органической и водной фаз, имп/100 с·мл;

V_1 и V_2 – объемы органической и водной фаз, мл.

3 Вопросы для самоконтроля

1. Понятие процесса экстракции.
2. Экстрагенты и разбавители.
3. Структура ТБФ. Необходимость создания системы ТБФ-разбавитель. Их концентрации.
4. Сущность процесса экстракционного разделения U и Th.
Уравнения экстракции U и Th.
5. Равновесие процесса экстракции U и Th.
6. Функция закомплексованности Ф.
7. Коэффициент распределения α и его зависимость от константы равновесия.
8. Радиоактивный ряд $^{238}\text{U}_{92}$.
9. Последовательность операций экстракционного разделения U и Th.
10. Расчет количества извлекаемого Th.

Список литературы

1. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива: Учеб. пособие для ВУЗов. – М.: ЗАО «Издательство Атомэнергоиздат», 2006. – 576 с.
2. Скачек М.А. Обращение с отработавшим топливом и радиоактивными отходами АЭС: учебное пособие для ВУЗов. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007. – 448 с.
3. Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Технология редких металлов в атомной технике. – М.: Атомиздат, 1974.
4. Громов Б.В., Савельева В.И., Шевченко В.Б. Химическая технология облученного ядерного топлива: Учебник для ВУЗов. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 352 с.

5. Громов Б.В., Судариков Б.Н., Савельева В.И., Раков Э.Г., Зайцев В.А. Химическая технология облученного ядерного горючего. – М.: Атомиздат, 1974. – 448 с.

6. Краткий курс радиохимии / Под ред. А.В. Николаева. – М.: Высшая школа, 1969.

7. Несмеянов А.Н. Радиохимия. – М.: Химия, 1978.

Учебное издание

КАРЕЛИН Владимир Александрович

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ $^{238}\text{U}_{92}$ И ПРОДУКТОВ
ЕГО ДЕЛЕНИЯ**

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