Белорусский государственный университет
Химический факультет

Процессы экстракции в радиохимии

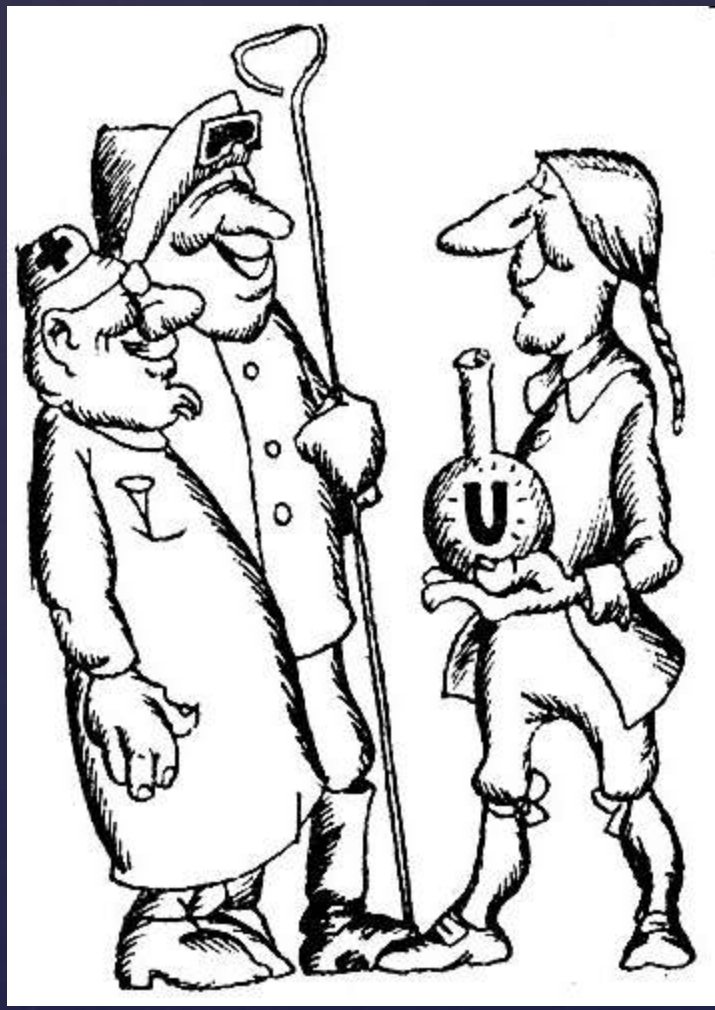
доц. Кимленко Ирина Михайловна

ПЛАН ЛЕКЦИИ

1. **Закономерности экстракционных процессов**
2. **Применение экстракции**
   - **Изучение физико-химического состояния радионуклидов**
   - **Выделение, разделение и концентрирование**
     - ***Аффинаж урана***
     - ***Традиционные схемы переработки ОЯТ***
     - ***Зеленые технологии переработки ОЯТ***

Первый опыт

- Экстракционная очистка урана от примесей: в 1840-х годах
- Э. Пелиго: растворимость уранилнитрата в диэтиловом эфире.
- «Победил» и лидирует трибутилфосфат.



Экстракционные процессы основаны на распределении веществ между двумя несмешивающимися растворителями с последующим разделением фаз.

Достоинства:

1) универсальность, избирательность и относительно высокая полнота выделения;

2) возможность получения препаратов радионуклидов без носителя;

3) большая скорость процесса и простота аппаратурного оформления, позволяющая реализовать эти процессы в технологических схемах с дистанционным управлением.

Закон Бертло — Нернста

- Процесс равновесного распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями

- Частный случай закона распределения вещества между двумя фазами:

$$\frac{\bar{a}}{a} = P_T$$

$\bar{a}$ и a — термодинамические активности распределяющегося вещества в органической и водной фазах;

P_T — термодинамическая константа распределения (константа Бертло — Нернста).

Закон Бертло — Нернста

Условия применимости:

- наличие термодинамического равновесия
- постоянство состава фаз
- одинаковая химическая форма распределяющегося вещества в обеих фазах
- отсутствие ассоциации, диссоциации

Распределение йода между водной фазой и алифатическими углеводородами.

Закон Бертло — Нернста

Состав органической и водной фаз сохраняется неизменным при изменении концентрации распределяющегося нуклида.

Постоянство коэффициентов активности распределяющегося вещества.

$$P = \frac{C_1}{C_2}$$

C_1 и C_2 — концентрации распределяющегося вещества в органической и водной фазах.

Распределяющееся вещество находится в органической фазе в виде ассоциатов со степенью ассоциации n:

$$P = \frac{C_1^{\,n}}{C_2}$$

или диссоциировано в водной фазе на ν ионов:

$$P = \frac{C_1}{C_2^{\,\nu}}$$

Основные характеристики процесса экстракции

- **Коэффициент распределения D** - отношение общих аналитических концентраций распределяющегося элемента независимо от его химической формы:

$$D = [\mathrm{M}]_{org} / [\mathrm{M}]_{aq}$$

- **Степень экстракции** – отношение количества вещества в органической фазе к его общему количеству в обеих фазах при данных условиях.

$$\%\ \text{extraction} = \frac{100D}{D + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right)}$$

Основные характеристики процесса экстракции

- **Извлекаемая доля E**

m – количество распределяющегося вещества,
m_1 – количество вещества, перешедшее в органическую фазу

$$D = \frac{m_1 / V_1}{(m - m_1) / V_2}$$

После первого извлечения:

$$m_1 = m \frac{DV_1}{DV_1 + V_2}$$

ε- коэффициент экстракции (DV_1 / V_2)

$$E = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1}$$

Основные характеристики процесса экстракции

- **Неизвлекаемая доля φ**

$$\varphi = 1 - E = \frac{1}{\varepsilon + 1}$$

За n ступеней

$$1 - E_n = (1 - E)^n = \left(\frac{1}{\varepsilon + 1}\right)^n$$

- Общее количество вещества, извлекаемого после n экстракций

$$E_n = \frac{(\varepsilon + 1)^n - 1}{(\varepsilon + 1)^n}$$

Многократное извлечение малыми объемами экстрагента дает большую полноту извлечения, чем однократное тем же объемом экстрагента.

Основные характеристики процесса экстракции

- В растворе – 2 экстрагируемых вещества, **коэффициент разделения**

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2}$$

- **Синергетный коэффициент S_k:**

$$S_k = \lg \frac{D}{D_1 + D_2} \rangle 0$$

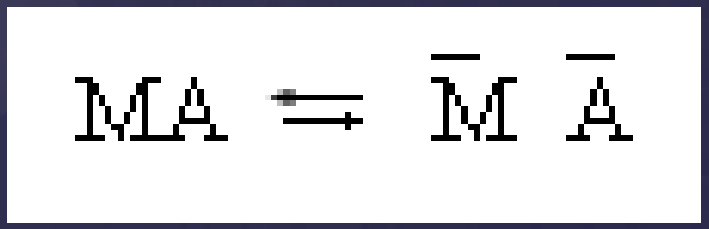
D— коэффициент распределения при экстракции смесью экстрагентов; D_1, D_2 — коэффициенты распределения при экстракции каждым из экстрагентов в отдельности.

Синергетический эффект: образование в органической фазе смешанных аддуктов (сольватов).

Экстракционные процессы

Физическое распределение вещества между двумя фазами

- Взаимодействие за счет сил Ван-дер-Ваальса (или слабого донорно-акцепторного взаимодействия).



- Нейтральные неполярные органические растворители (бензол, октан, тетрахлорид углерода и др.)
- Слабо гидратированные, практически недиссоциирующие в водной фазе соединения
- Йод (в форме молекулярного йода), рутений и осмий (в форме тетраоксидов) и др.

Экстракционные процессы

Химическое взаимодействие экстрагируемого соединения с экстрагентом

S — экстрагент; q — сольватное число (число молекул экстрагента, входящих в состав экстрагируемого соединения).

- **Константа экстракции**
- Три подгруппы: экстракция нейтральными, кислыми и основными экстрагентами.

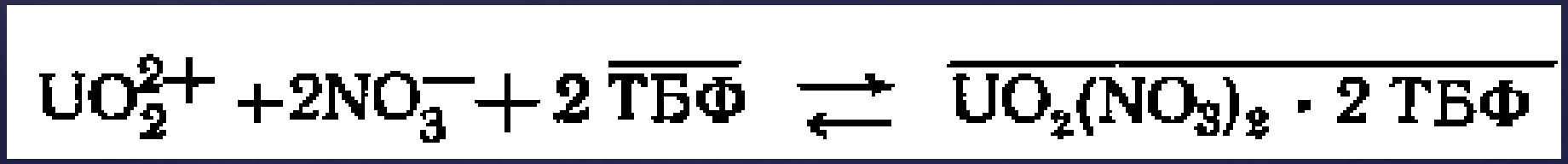
Нейтральные экстрагенты

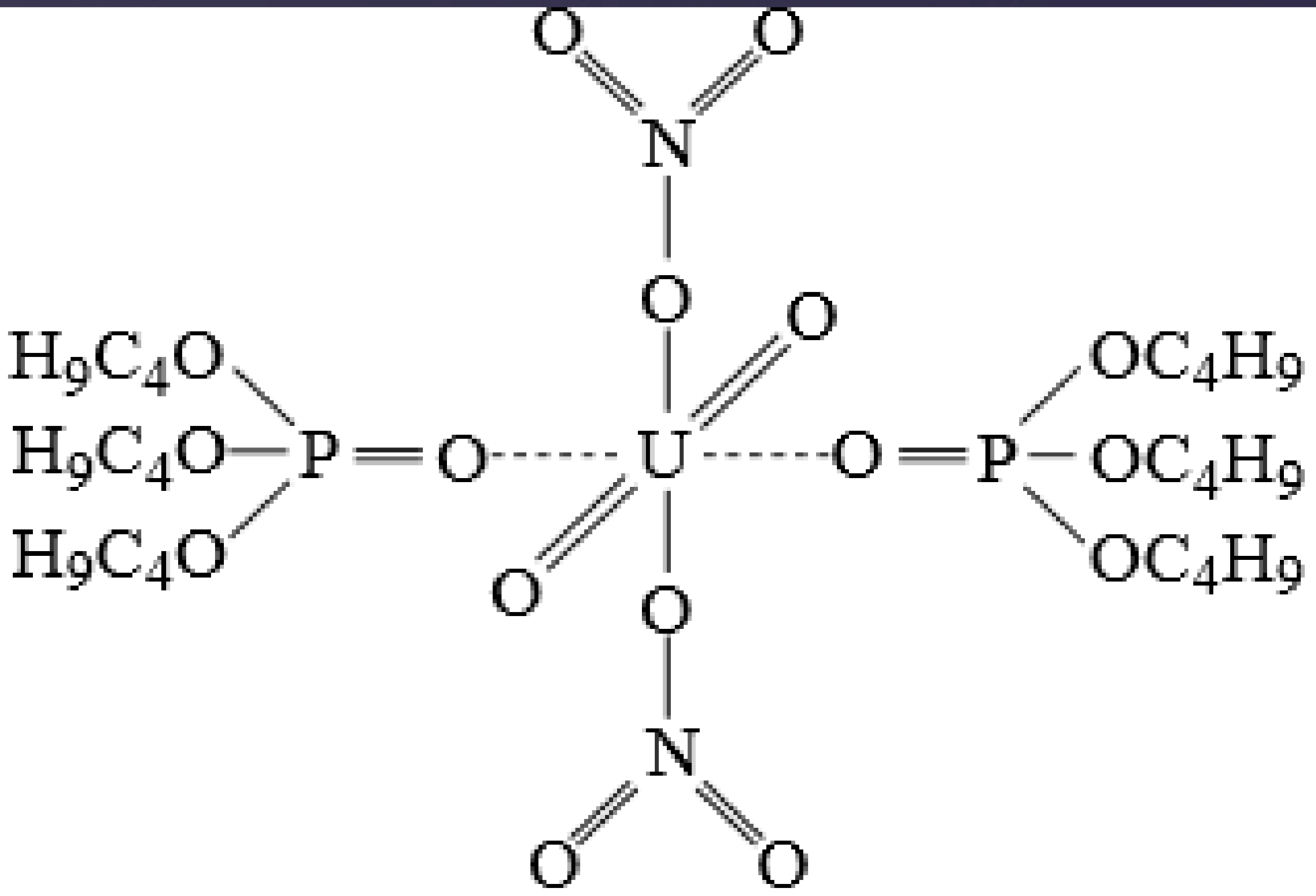
- Кислородсодержащие реагенты (простые и сложные эфиры, спирты, фосфорорганические соединения)
- Высокая сольватирующая способность по отношению к неорганическим веществам
- $\Delta G_г < \Delta G_{вз}$ - координационный (сольватационный) механизм
- $\Delta G_г > \Delta G_{вз}$ - гидратно-сольватный механизм

Нейтральные экстрагенты

Координационный механизм

- Образование координационной связи непосредственно между функциональной группой экстрагента и ионом экстрагируемого металла.
- Образующиеся соединения (аддукты) - сольваты.
- Экстракция нитратов U(VI), Th(IV), ТУЭ и РЗЭ нейтральными фосфорорганическими соединениями.




O
O
N
O
O
H9C4O
H9C4O
H9C4O
P
O
U
O
P
OC4H9
OC4H9
OC4H9
O
O
N
O
O

Нейтральные экстрагенты

Гидратно-сольватный механизм

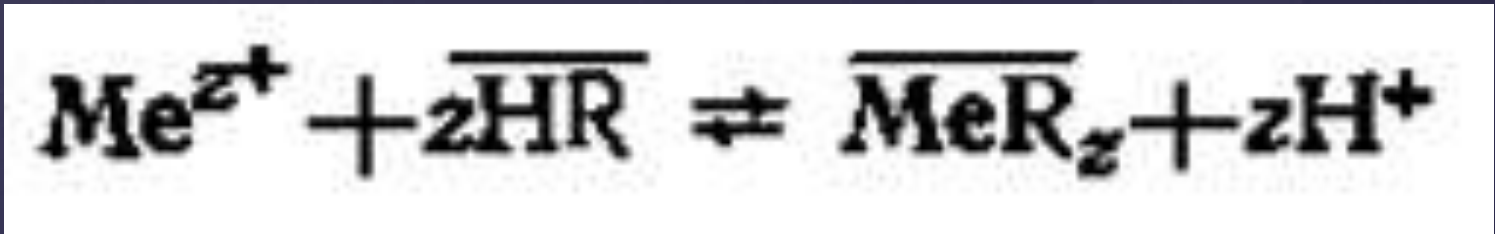
h, q —гидратное и сольватное числа

- Присоединение экстрагента через координационно связанную воду.

Экстракция спиртами актиноидных элементов, полония и др.

Кислые экстрагенты

- Органические кислоты (карбоновые, нафтеновые кислоты, фенолы).



- Двухосновные органические кислоты: образование внутримолекулярных соединений (хелатов).

- Экстракция актиноидных элементов 8-оксихинолином.

Основные экстрагенты

- Органические основания и их соли.
- Амины и соли четвертичных аммониевых оснований.

$$2R_3N + H_2SO_4 \leftrightarrows (R_3NH)_2\,SO_4.$$

$$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrows UO_2SO_4;$$
$$UO_2SO_4 + (R_3NH)_2\,SO_4 \leftrightarrows (R_3NH)_2\,UO_2\,(SO_4)_2,$$

$$UO_2^{2+} + 2SO_4^{2-} \leftrightarrows UO_2\,(SO_4)_2^{2-},$$
$$(R_3NH)_2\,SO_4 + UO_2\,(SO_4)_2^{2-} \leftrightarrows (R_3NH)_2\,UO_2\,(SO_4)_2 + SO_4^{2-}$$

Кинетика экстракции

- Разность химических потенциалов распределяющегося вещества в органической и водной фазах.

- Химические реакции:
  в объеме фаз,
  в слоях, непосредственно прилегающих к границе раздела,
  на границе раздела фаз.

3 режима

- Диффузионный
- Кинетический с химической реакцией в объеме фаз
- Кинетический с химической реакцией на поверхности раздела фаз

Кинетика экстракции

- Зависимость скорости экстракции (d*c*/d*t*) от:
  интенсивности перемешивания (1),
  величины поверхности раздела фаз (2),
  концентраций компонентов системы (3).

Режим процесса	Критерии установления режима
Диффузионный	$\frac{dc}{dt} = f(1,2);\ \frac{dc}{dt} \neq f(3)$
Кинетический с химической реакцией в объеме фаз	$\frac{dc}{dt} = f(3);\ \frac{dc}{dt} \neq f(1,2)$
Кинетический с химической реакцией на поверхности раздела фаз	$\frac{dc}{dt} = f(2,3);\ \frac{dc}{dt} \neq f(1)$

Кинетика экстракции

- Скорость процесса определяет необходимое время контакта фаз на стадии их смешения и разделения.

- В радиохимической технологии сокращение времени контакта особенно важно:

  увеличение производительности процесса,

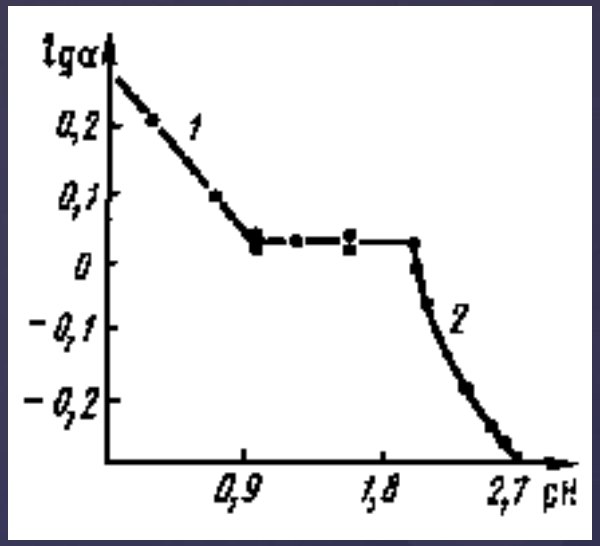
  уменьшение единовременной загрузки радиоактивного материала,

  понижение радиационного воздействия на экстрагент.

Применение экстракции

- Изучение физико-химического состояния радиоактивных элементов (гидролиз и комплексообразование).
- Зависимость коэффициента распределения от pH, концентрации лиганда в водной фазе, концентрации экстрагента в органической фазе.

Применение экстракции



Распределение полония при экстракции раствором ТБФ в октане от pH

Первая ступень гидролиза:

$$Po^{4+} + H_2O \rightleftharpoons Po(OH)^{3+} + H^+$$

при значениях pH, близких к 0 (участок кривой *1*).
Гидроксокомплекс состава $Po(OH)_2^{2+}$:

$$Po(OH)^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Po(OH)_2^{2+} + H^+$$

при pH > 1,8 (участок *2*).
Константы гидролиза $K_1 = 0{,}33$ и $K_2 = 2\times10^{-3}$.

Применение экстракции

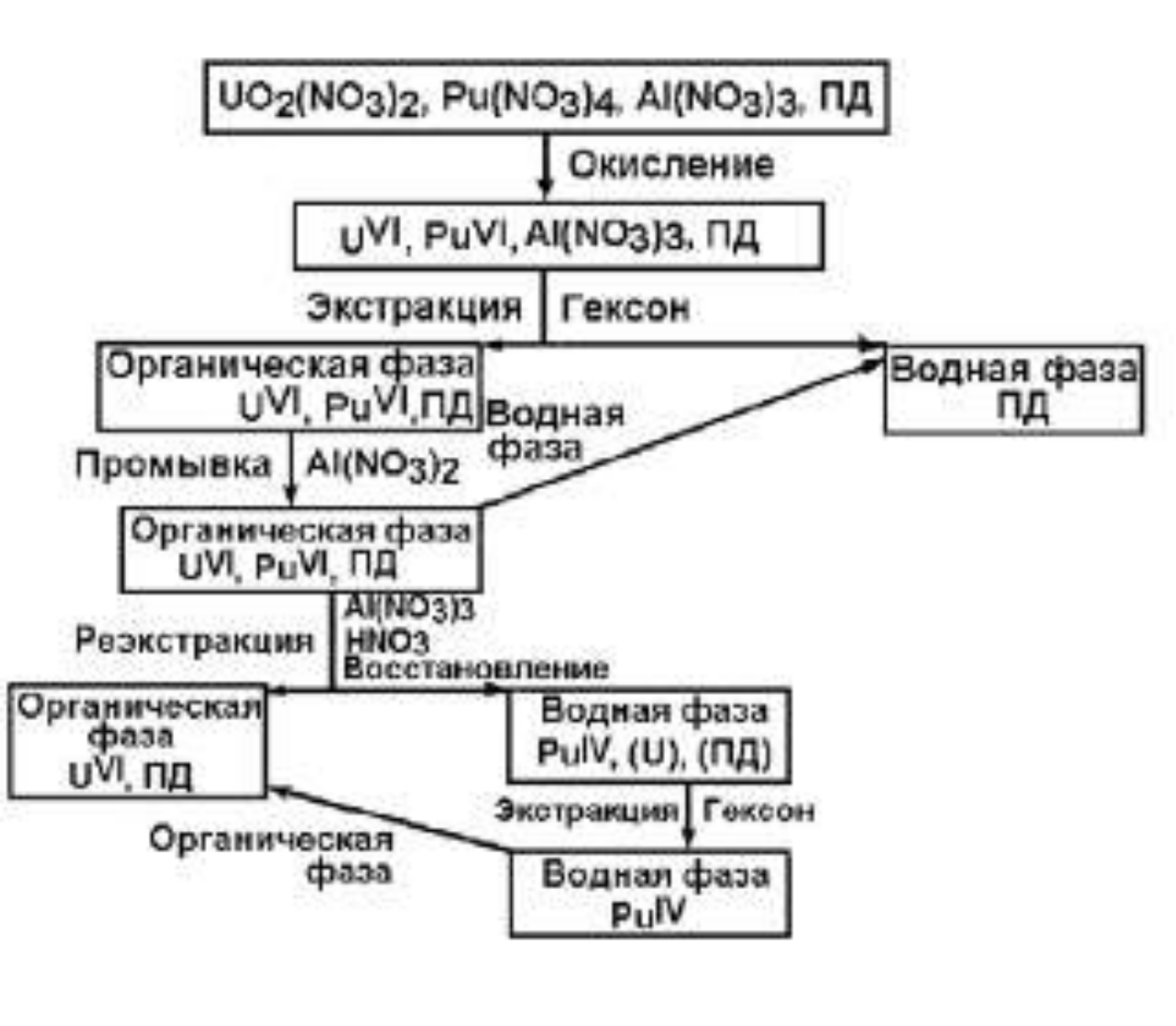
Разделение, выделение и концентрирование радионуклидов

- Аффинаж урана
- Переработка ОЯТ

Требования, предъявляемые к экстрагентам

- Высокая эффективность экстракции
- Химическая и радиационная стойкость
- Возможность проведения экстракции без предварительной обработки сильнокислых радиоактивных растворов
- Простота реэкстракции
- Доступность
- Дешевизна

Переработка ОЯТ: РЕДОКС-процесс



Нейтральные фосфороорганические соединения (НФОС)

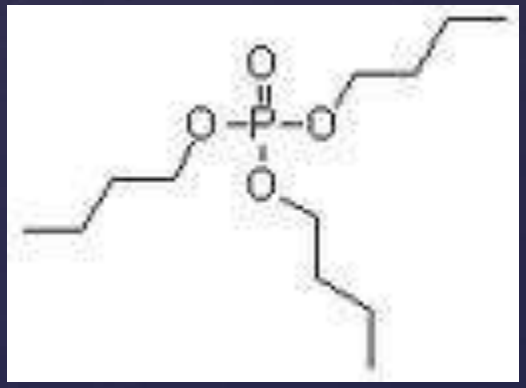
По типу координации с экстрагируемым веществом:

- Монодентатные
- Бидентантные
- Полидентатнтные

Монодентатные ФОС

Преимущества трибутилфосфата:

- Малая растворимость в воде
- Высокая точка кипения
- Устойчивость к радиации и химическим реагентам
- Легкая регенерируемость.



Недостатки трибутилфосфата:

- Высокая вязкость и плотность
- Образование дибутилфосфорной кислоты, монобутилфосфорной кислоты и фосфорной кислоты.

Аффинаж урана

- Крупные предприятия в России, Канаде, Франции, Великобритании
- Завод Мальвези (Франция): ТБФ в додекане, колонные пульсационные экстракторы
- Фирма British Nuclear Fuel Ltd. (Великобритания): 20% ТБФ в углеводородном разбавителе (Exsol 80), экстракторы смесительно-отстойного типа
- Россия: 30% ТБФ в керосине, центробежные экстракторы

ТБФ

$$UO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2\text{ТБФ} \rightarrow UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$$

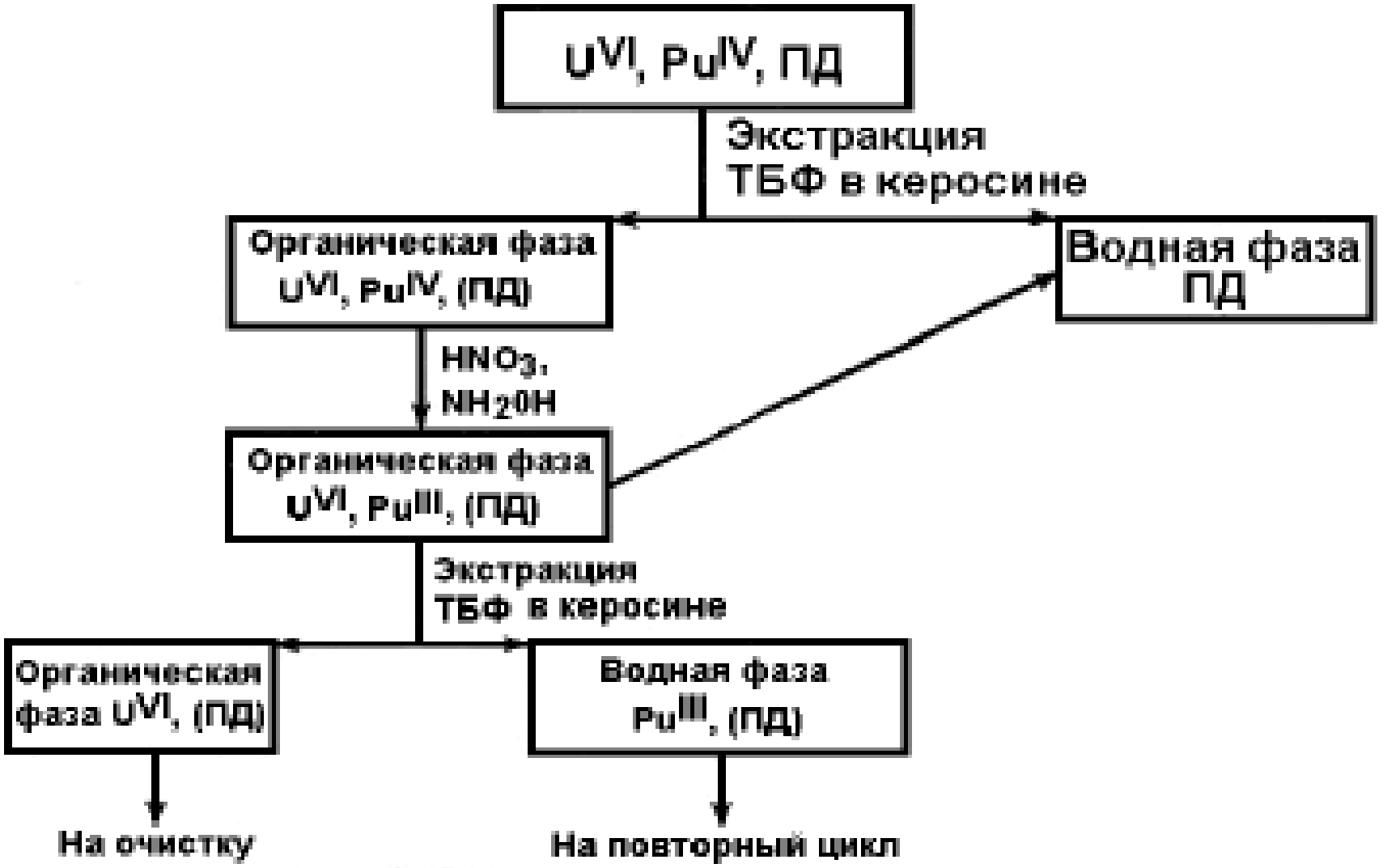
$$K = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]}{[UO_2^{2+}] \cdot [NO_3^-]^2 \cdot [\text{ТБФ}]^2}$$

$$D = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]}{[UO_2^{2+}]}$$

$$D = K \cdot [NO_3^-]^2 \cdot [\text{ТБФ}]^2$$

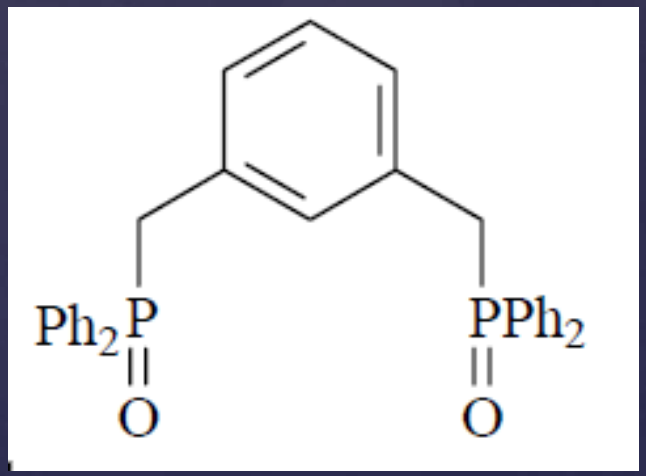
$$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ} \xrightarrow{H_2O} UO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2\text{ТБФ}.$$

Переработка ОЯТ: ПУРЕКС-процесс

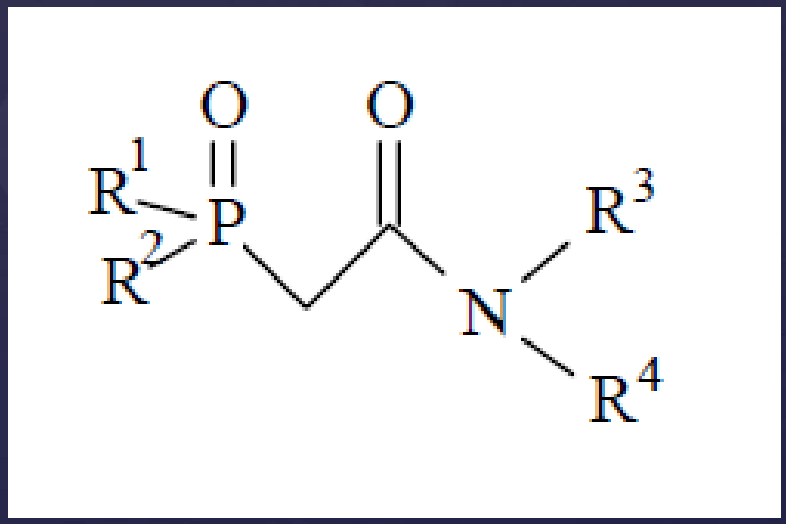


Бидентантные ФОС

- Два центра координации с ионами металлов
- Первая группа – всегда P=O



Диоскиды дифосфинов



Карбамоилалкилфосфиноксиды (КМФО)

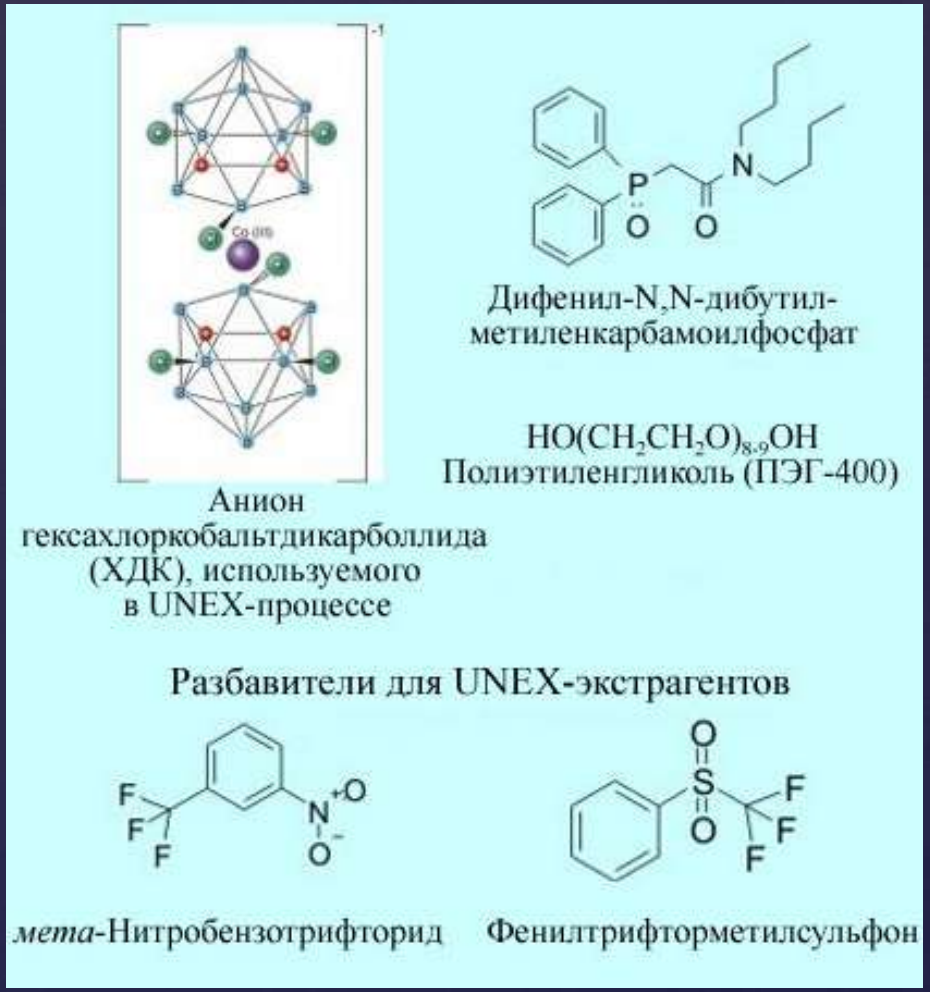
Новые экстракционные технологии

UNEX-процесс

- Радиевый институт совместно с Айдахской национальной лабораторией
- Синергетная экстракционная смесь
- Испытания UNEX-процесса:

  ВАО, образующиеся на заводах INEEL (США) и ГХК (Россия).

  Извлечено 99,6% Cs, 99,99% Sr, 99,96% актиноидов и лантаноидов, что позволило за один цикл получить рафинат, являющийся низкоактивным отходом.



Твердофазные экстрагенты

- Наноуглеродный материал Таунит и полимеры (дифенил (дибутил-карбамоилметил) фосфиноксид (КМФО) и три-н-октилфосфиноксид (ТОФО).
- Извлечение актинидов из сильнокислых сред
- Таунит-КМФО практически полностью извлекает Pu(IV), U(VI) и Am (III)
- Таунит-ТОФО: Pu(IV), U(VI)

Зеленая химия в радиохимии

- ***Green Chemistry*** - любое усовершенствование химических процессов, которые положительно влияют на состояние окружающей среды.

- ***Green Chemistry*** - революционная философия, призванная уменьшить и предотвратить загрязнение окружающей среды.

- ***The founding fathers*** – Paul Anastas and John Warner (1998)

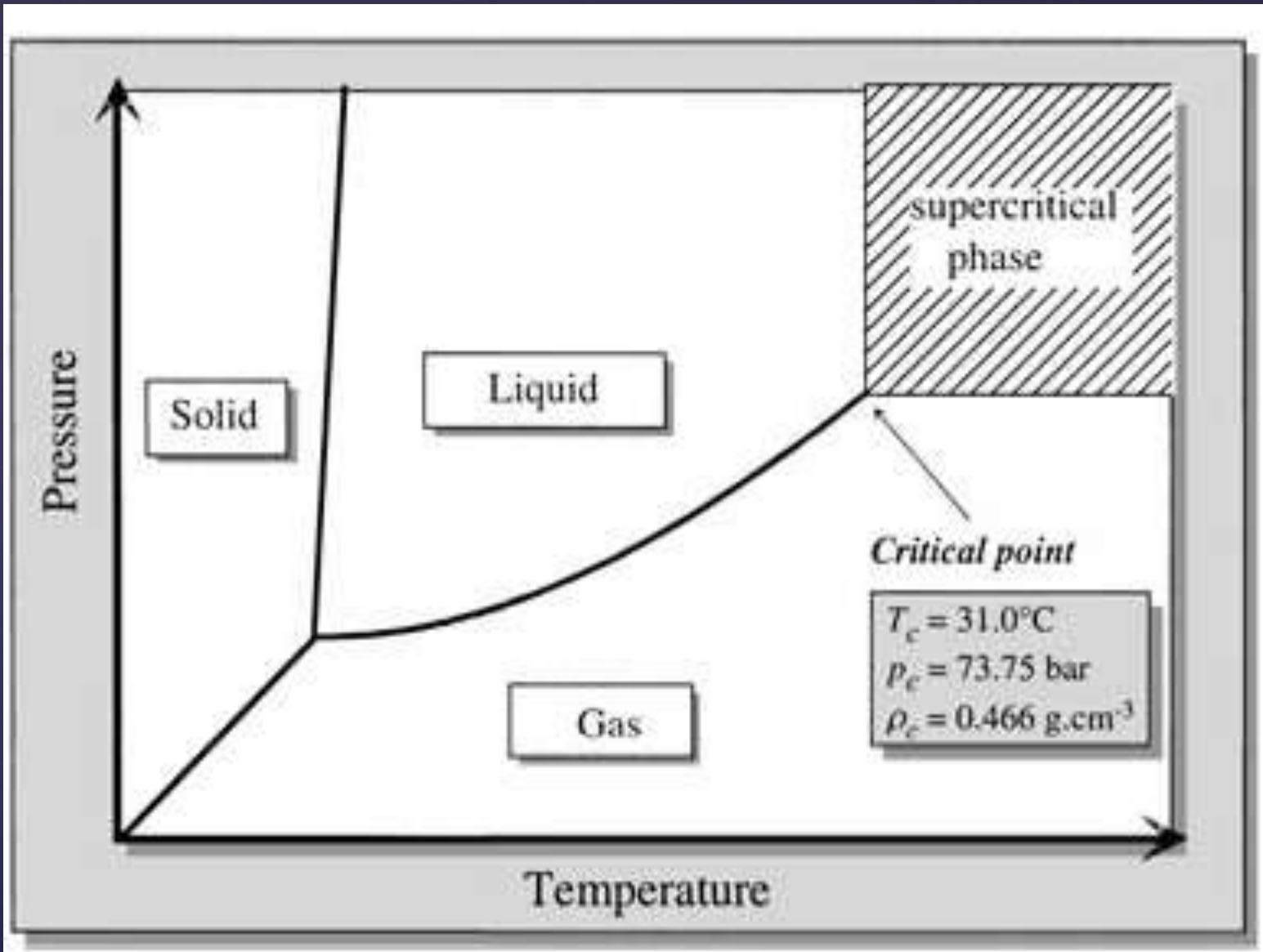
Направления зеленой химии

- Новые способы синтеза
- Использование возобновляемых источников энергии и сырья
- Замена традиционных органических растворителей

Флюидная экстракция

Сверхкритическое состояние – это форма агрегатного состояния вещества, в которую способны переходить многие органические и неорганические вещества **в условиях повышенного давления и температуры**.

Вещество в сверхкритическом состоянии представлено:
свободными молекулами и многочисленными слабо связанными кластерами (от англ. *cluster* – рой, скопление) молекул.


Pressure
Temperature
Solid
Liquid
Gas
supercritical
phase
Critical point
$T_c = 31.0°C$
$p_c = 73.75$ bar
$\rho_c = 0.466$ g.cm^{-3}

Сверхкритический оксид углерода (IV) ($scCO_2$)

Преимущества

- Не токсичен, не взрывоопасен
- Инертен (возможна обратимая реакция с нуклеофилами (амины))
- Летуч, отсутствие отходов
- Высокая проникающая способность
- Незначительные количества вторичных жидких радиоактивных отходов
- Возможность разделения радиоактивных и токсичных отходов

Сверхкритический оксид углерода (IV) ($scCO_2$)

- Дезактивация защитной одежды и обуви, средств индивидуальной защиты, мелкого инструмента и др.
- Раствор гексафторацетилацетона и пиридина в СК-CO_2 : удаление актиноидных элементов с поверхности тканей и металлов с коэффициентом 100-1000.
- По сравнению с традиционными методами при той же эффективности дезактивации объем вторичных жидких радиоактивных отходов при использовании CO_2 меньше в 20-200 раз.
- Смесь β-дикетонов и ТБФ в сверхкритическом CO_2 : для растворения оксидов урана.

Сверхкритический оксид углерода (IV) ($scCO_2$)

- Выделение урана из растворов нитрата Fe(III) в присутствии ТБФ

$$UO_2 + 2Fe(NO_3)_3*9H_2O + 2\ ТБФ = [UO_2(NO_3)_2*2ТБФ] + 2Fe(NO_3)_2 + 9H_2O$$

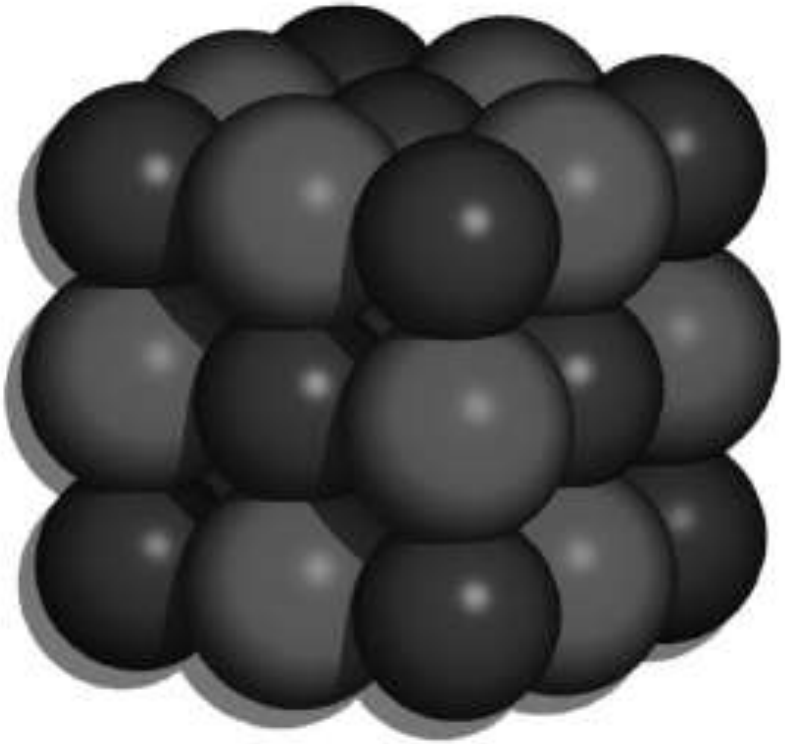
- В основной соли Fe (III) - более 96% Zr, Mo, Tc, Ru
- В растворе нитрата Fe (III) – Cs, Sr, Ba, Y, La, Ce, Nd
- В экстракте - ПД (~10%), после реэкстракции урана остаются в растворе

$$UO_2(NO_3)_2 + H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow UO_4 \cdot 2H_2O\downarrow + 2HNO_3$$

Ионные жидкости

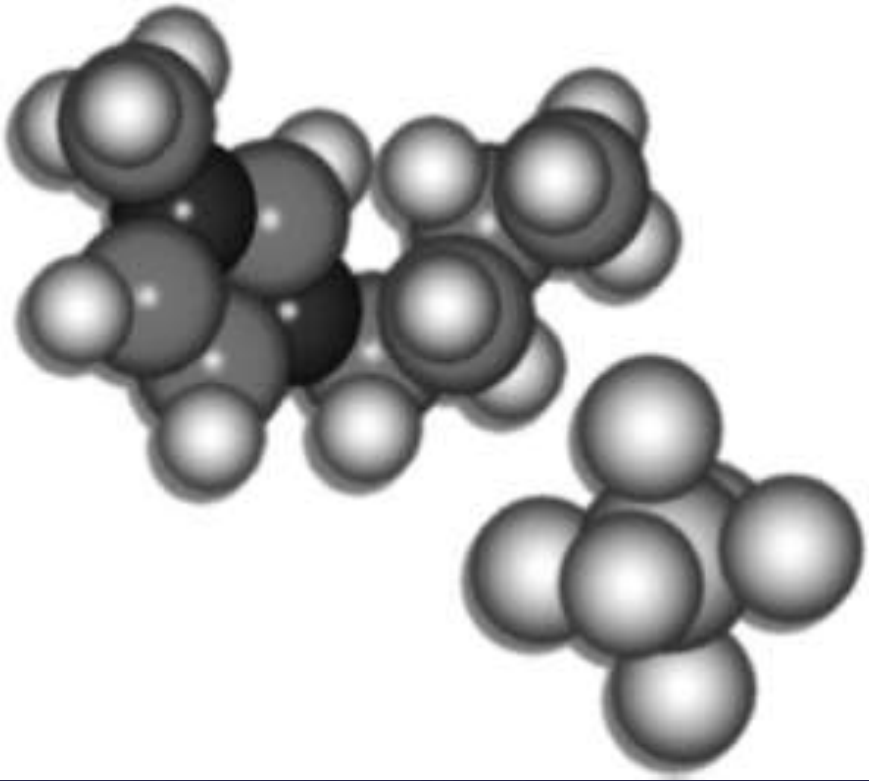
- Вязкие жидкости, содержащие только ионы.
- В широком смысле - любые расплавленные соли, как правило, органические соли.
- Температура плавления от 233 К, в некоторых случаях от 183 К до 343 К.
- Соли, которые плавятся при комнатной температуре, называются «Room-Temperature Ionic Liquids» (гексафторфосфаты метилалкилимидазолия).

Расплавленные соли и ионные жидкости



Хлорид натрия

(температура плавления 806 C)



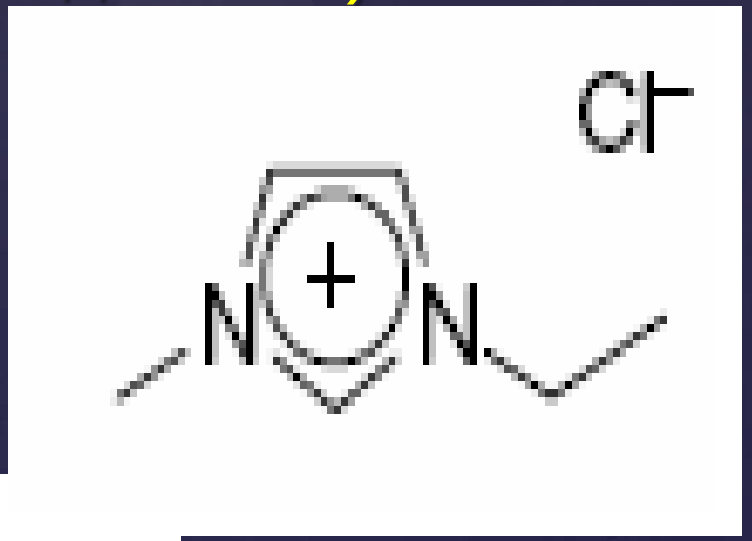
1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат

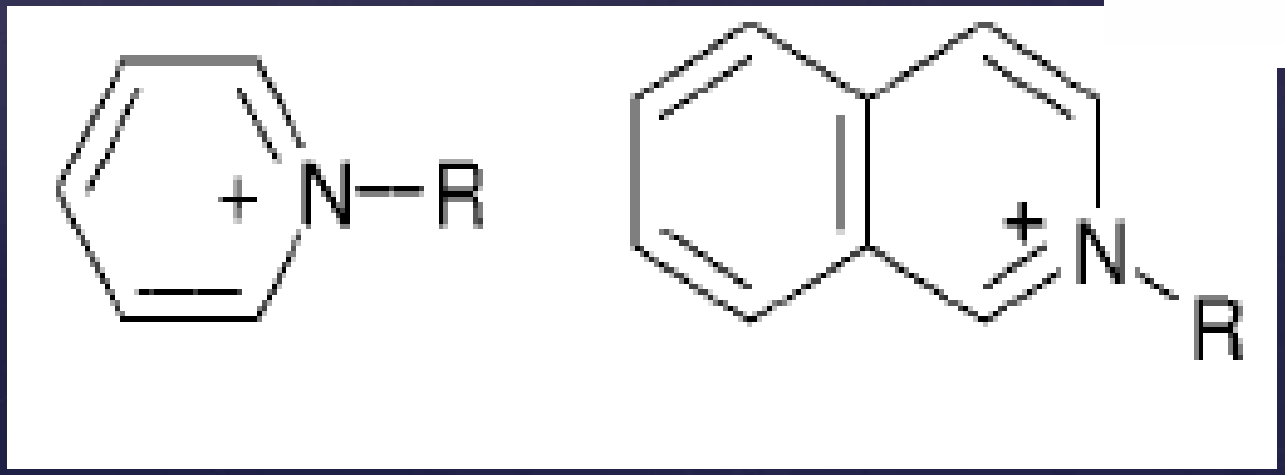
(температура плавления 100 C)

Катионы

Три основных вида органических ИЖ:

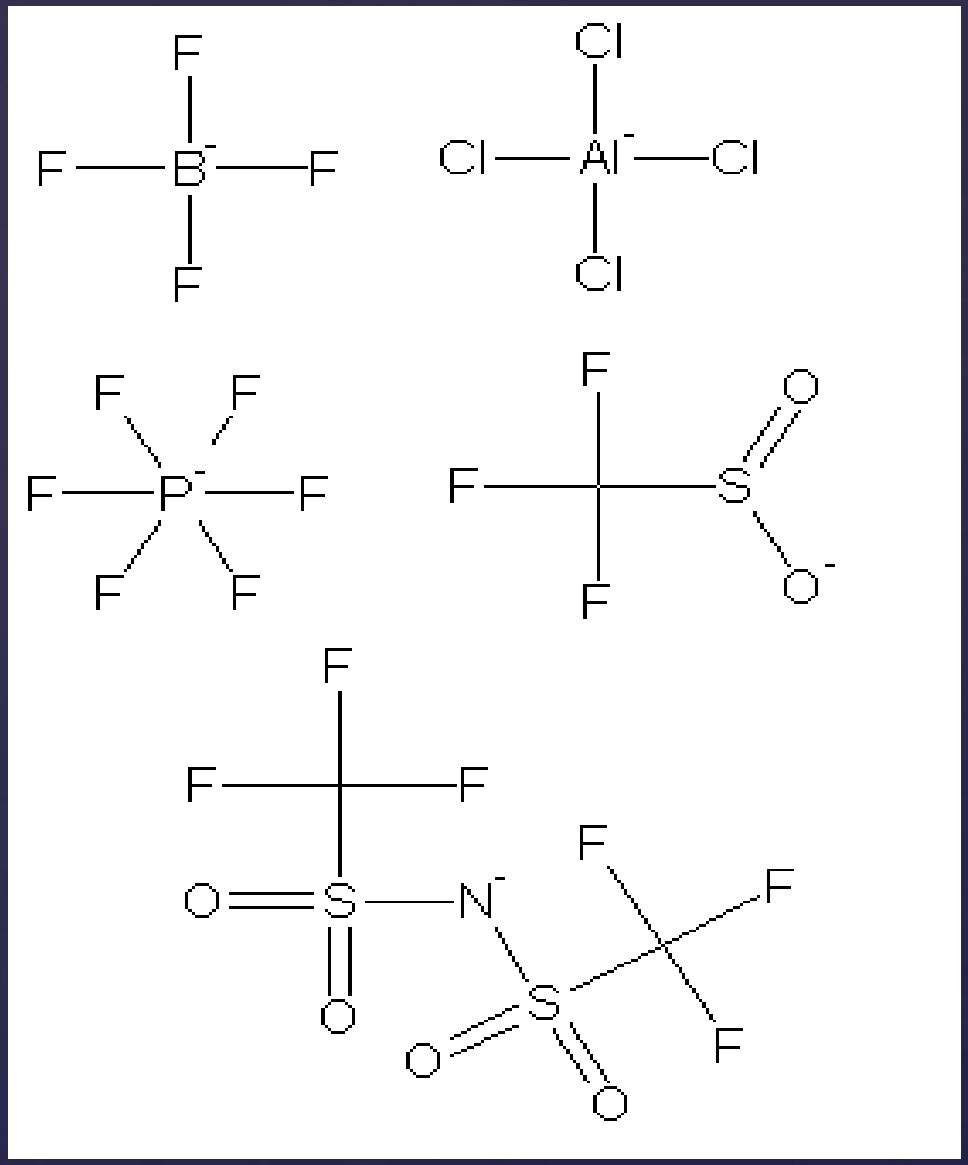
- Имидазолиевые (1,3-алкилимидазолий)
- Пиридиниевые
- Фосфониевые





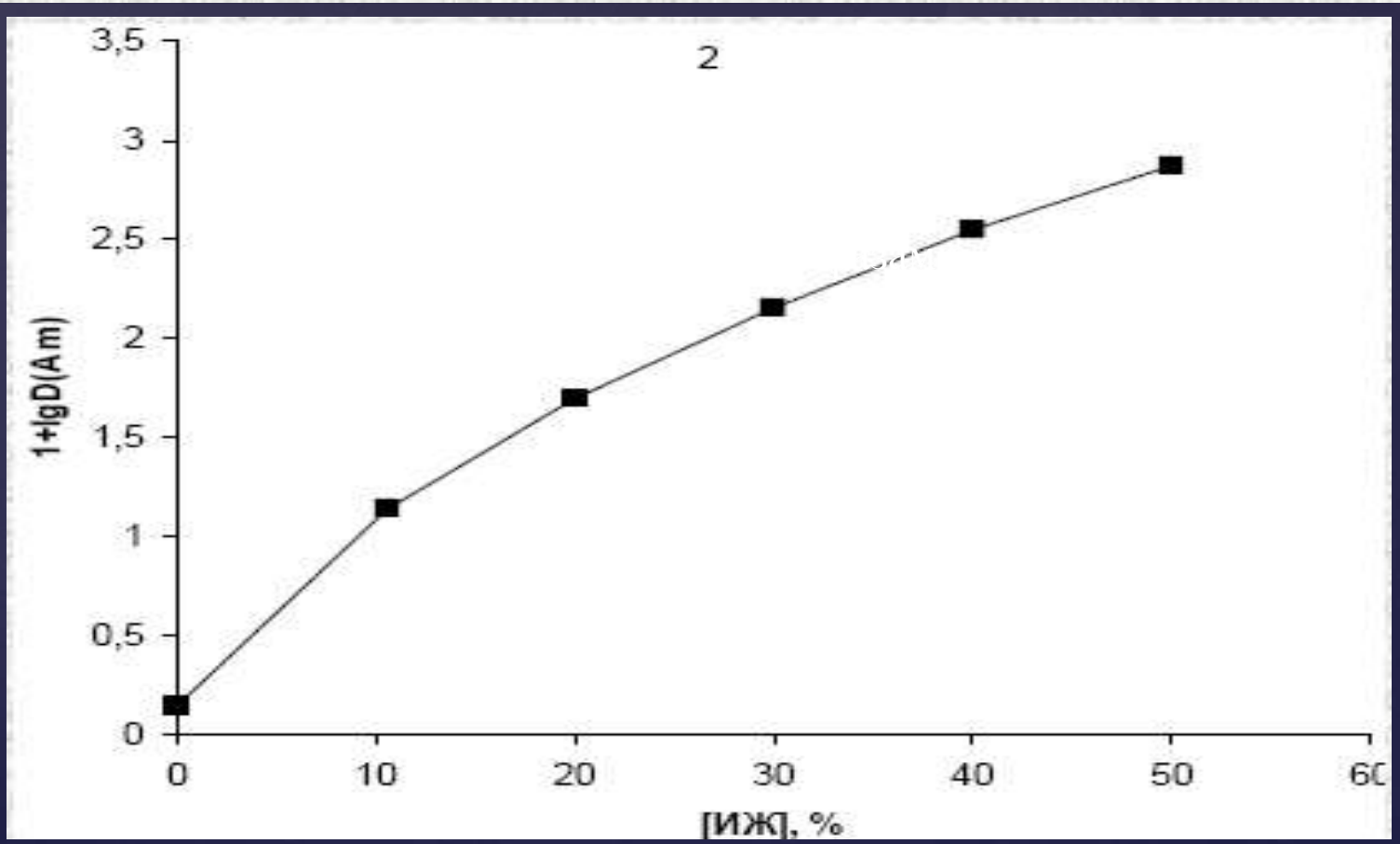
Анионы

- $ALCl_4^-$
- BF_4^-
- PF_6^-
- бис(трифлил)имид



Изучена экстракция U(VI), Pu(IV), Am(III) Ph_2Bu_2 в присутствии имидазолевых ($[bmim]^+PF_6^-$, $[bmim]^+BF_4^-$) и фосфониевых ($P^+PF_6^-$, P^+Cl^-) ИЖ из $3MHNO_3$.

Показано, что добавки ИЖ приводят к росту D U(VI), Pu(IV) и Am(III) до 10^3 раз, что позволяет существенно снизить концентрацию используемого реагента в случае его использования на практике.



Карбэкс-процесс

Экстракционные системы на основе карбоната метилтриалкиламмония

$$2(R_4N)_2CO_3^{ОРГ} + Na_4[UO_2O_2(CO_3)_2]^{Р\text{-}Р} \rightarrow (R_4N)_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2]^{ОРГ} + 2Na_2CO_3^{Р\text{-}Р}$$

$$2(R_4N)_2CO_{3\ орг.} + [PuO_2(CO_3)_3]^{4-}_{водн.} \leftrightarrow (R_4N)_4[PuO_2(CO_3)_3]_{орг.} + 2CO_3^{2-}{}_{водн.}$$

$$2(R_4N)_2CO_{3\ орг.} + PuO_2CO_{3\ водн.} \leftrightarrow (R_4N)_4[PuO_2(CO_3)_3]_{орг.}$$

Эффективная экстракционная схема извлечения Sr и Cs с применением краун-эфиров на ФГУП «ПО «Маяк»

Состав отходов

$[HNO_3]$ = 1.9M
^{90}Sr = $4 \cdot 10^7$ Бк/Л
^{90}Y = $5 \cdot 10^7$ Бк/Л
^{137}Cs = $8 \cdot 10^7$ Бк/Л
^{134}Cs = $7 \cdot 10^5$ Бк/Л
$\Sigma\beta$ = $1 \cdot 10^8$ Бк/Л
Na = 10 г/Л
Fe = 5 г/Л
Ni = 2 г/Л
Al = 7 г/Л
Mn = 1.5 г/Л

- Экстракционная система
  0,08 М дициклогексил-18-краун- 6
  0,05 М дибензо-21-краун-7 во фторированном спирте
- Переработано более 90 $м^3$ ВАО
- Степень извлечения Sr и Cs – 98 и 90%
- Простота реэкстракции Sr действием воды

Экстракция в системах с двумя несмешивающимися водными фазами

- Гетерогенность: водорастворимый полимер (полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и др.) + неорганическая соль – фазообразователь (Na_2CO_3 , Na_2SO_4, NaCl, KCl).
- Верхний слой - насыщенный водный раствор полимера, нижний слой – фазообразователь.

Преимущества:

- Полимеры легко разлагаются биологическими микроорганизмами;
- Не требуется добавления органического растворителя;
- Незначительное влияние гидратации на перенос экстрагируемого вещества из одной фазы в другую.

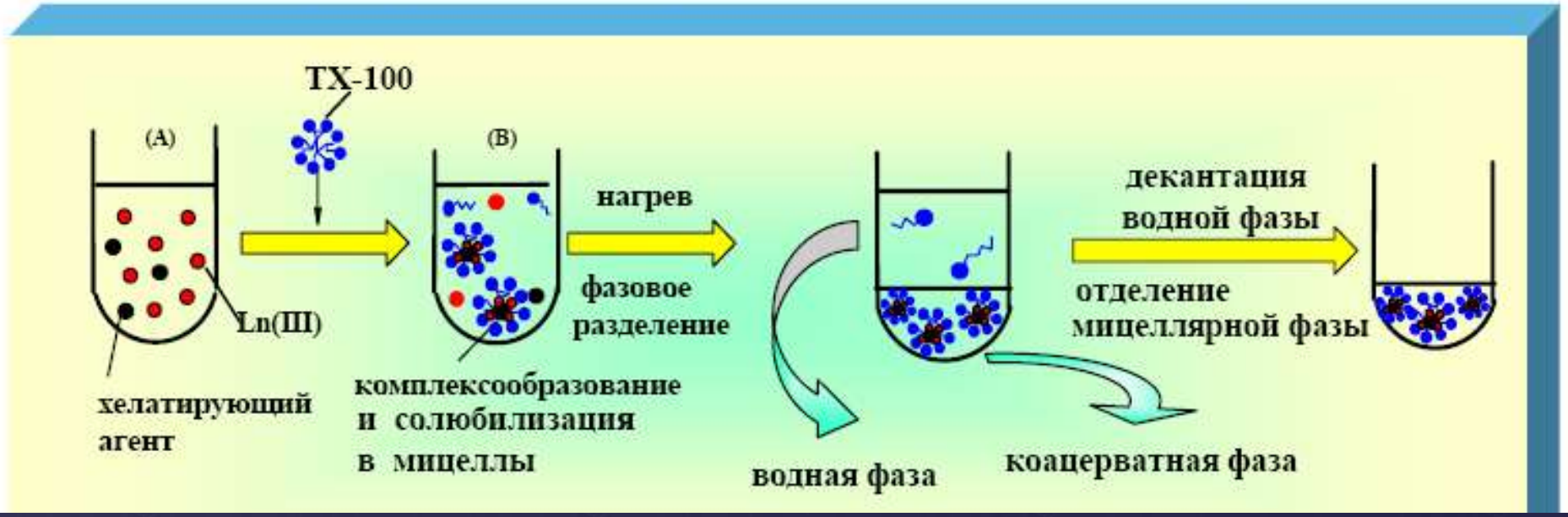



Схема мицеллярной экстракции с температурно-индуцированным разделением псевдофаз