

ИОННЫЙ ОБЪЕМ

2. Ионный обмен

ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ занимают важное место **В ТЕХНОЛОГИЯХ** практически **ВСЕХ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**, а особенно – **В АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**. Наряду с применением **ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ (ПУЛЬП)**, получаемых при выщелачивании урановых концентратов и подземного выщелачивания руд, эти процессы используются **ДЛЯ ПОЛНОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ НА АЭС, ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД АТОМНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ, ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА.**

2.1. Общие положения

ИОННЫЙ ОБМЕН – это ПРОЦЕСС СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОБМЕНА ИОНОВ ОДНОГО ЗНАКА МЕЖДУ ИОНИТОМ И РАСТВОРОМ.

Поскольку **ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ** являются **ТВЕРДЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ**, то **ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ** с их помощью относятся **К ГРУППЕ МЕТОДОВ, ОСНОВАННЫХ НА ЯВЛЕНИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАМИ.**

ИОННЫЙ ОБМЕН

ИОНИТАМИ (ионообменными смолами) называют **ОРГАНИЧЕСКИЕ ИЛИ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА**, практически **НЕРАСТВОРИМЫЕ В ВОДЕ И ДРУГИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**, **СОДЕРЖАЩИЕ АКТИВНЫЕ (ИОНОГЕННЫЕ) ГРУППЫ С ПОДВИЖНЫМИ ИОНАМИ** и **СПОСОБНЫМИ ОБМЕНИВАТЬ ЭТИ ИОНЫ В ЭКВИВАЛЕНТНОМ КОЛИЧЕСТВЕ НА ИОНЫ ДРУГИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ** (поглощаемые ионы).

ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ представляют собой **ТВЕРДЫЕ НЕРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ** (кислоты, основания, соли) и **ЯВЛЯЮТСЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**, имеющими **ТРЕХМЕРНУЮ ПРОСТРАНСТВЕННУЮ СТРУКТУРУ МАКРОМОЛЕКУЛ**. Этим и объясняется их **НИЗКАЯ РАСТВОРИМОСТЬ**. Каждый **ИОНИТ СОСТОИТ ИЗ КАРКАСА (МАТРИЦЫ)**, связанного валентными силами или силами кристаллической решетки. **В МАТРИЦЕ ЗАКРЕПЛЕНЫ ФИКСИРОВАННЫЕ ИОНЫ**, которые создают на ней **ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ИЛИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ЗАРЯД**, **КОМПЕНСИРУЮЩИЙСЯ ЗАРЯДОМ ПОДВИЖНЫХ ИОНОВ ПРОТИВОПОЛОЖНОГО ЗНАКА (ПРОТИВОИОНОВ)**. Протвиоионы свободно перемещаются в порах ионита и могут быть заменены другими протвиоионами.

КАТИОНИТ представляет собой **ПОЛИАНИОН С ПОДВИЖНЫМИ КАТИОНАМИ**, а **АНИОНИТ** – **ПОЛИКАТИОН С ПОДВИЖНЫМИ АНИОНАМИ**. Биполярные иониты (амфолиты) имеют **КАТИОНО- И АНИОНООБМЕННЫЕ ГРУППЫ**.

Известны следующие **ТИПЫ ИОНИТОВ**.

1. **МИНЕРАЛЬНЫЕ ИОНИТЫ**. **ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ИОНИТЫ** – это, как правило, **КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛЮМО- ИЛИ ФЕРРОСИЛИКАТЫ**, **ЖЕСТКАЯ РЕШЕТКА КОТОРЫХ НЕСЕТ ИЗБЫТОЧНЫЙ ЗАРЯД**. Характерными **ПРЕДСТАВИТЕЛЯМИ** являются **ЦЕОЛИТЫ** (молекулярные сита), **ПЕСКИ**, **ГЛИНЫ**, **АПАТИТЫ**.

2. **СИНТЕТИЧЕСКИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ** – это **ИСКУССТВЕННЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ** (пермутиты), а также **ГИДРОКСИДЫ ВАНАДИЯ, ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ**.

3. **ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕЙ** и другие вещества с ионообменными свойствами. Некоторые сорта каменных углей, бурые угли, торфы, лигнин, сланцы **ОБЛАДАЮТ СВОЙСТВАМИ СЛАБОКИСЛОТНЫХ КАТИОНИТОВ** за счет **НАЛИЧИЯ В НИХ КАРБОКСИЛЬНЫХ И ФЕНОЛЬНЫХ ГРУПП**.

4. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ. Из всех типов ионитов они **ИМЕЮТ НАИБОЛЬШЕЕ ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ.** Их **ПРЕИМУЩЕСТВА: БОЛЬШАЯ ХИМИЧЕСКАЯ И МЕХАНИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ, ВЫСОКАЯ ОБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ, ВЫСОКАЯ РАБОЧАЯ СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА, ВОЗМОЖНОСТЬ ВАРЬИРОВАНИЯ СВОЙСТВ СМОЛ.** За исключением сильных окислителей и восстановителей они **УСТОЙЧИВЫ** практически **КО ВСЕМ РАСТВОРИТЕЛЯМ.**

В зависимости **ОТ ХАРАКТЕРА ВВЕДЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ (ИОНОГЕННЫХ) ГРУПП** все **ИОНИТЫ Делятся НА 3 ГРУППЫ.**

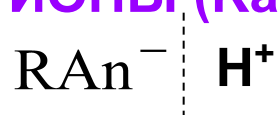
1. КАТИОНИТЫ – сорбенты, содержащие в своей структуре кислотные группы, т.е. сорбенты, обладающие свойствами кислот и способные к обмену катионов. В качестве **ИОНОГЕННЫХ СЛУЖАТ ГРУППЫ (ИЛИ СОЛЕВЫЕ ФОРМЫ ЭТИХ ГРУПП):**

–**SO₃H** – СУЛЬФОГРУППА,

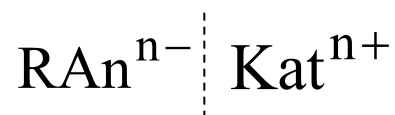
–**COOH** – КАРБОКСИЛЬНАЯ,

–**ОН** – ФЕНОЛГИДРОКСИЛЬНАЯ.

ДИССОЦИИРУЮТ КАТИОНИТЫ НА ПОДВИЖНЫЕ ИОНЫ (H⁺) ИЛИ КАТИОНЫ (Katⁿ⁺):



H⁺ – катионит



(Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ...) – катионит.

2. **АНИОНИТЫ** – сорбенты, содержащие в своей структуре основные группы, т.е. сорбенты, обладающие свойствами оснований и способные к обмену анионов. В качестве **ИОНОГЕННЫХ ГРУПП В АНИОНИТАХ СЛУЖАТ:**

– NH_2 – ПЕРВИЧНЫЕ АМИНОГРУППЫ,

= NH – ВТОРИЧНЫЕ АМИНОГРУППЫ,

$\equiv \text{N}$ – ТРЕТИЧНЫЕ АМИНОГРУППЫ.

ДИССОЦИИРУЮТ АНИОНИТЫ (основания или их соли) **НА ПОДВИЖНЫЕ ИОНЫ OH^-** или **АНИОНЫ An^{n-} :**



OH^- – анионит анионит в солевой форме, напр., Cl^-

3. **АМФОТЕРНЫЕ ИОНИТЫ (АМФОЛИТЫ)** – в зависимости от pH раствора **ДИССОЦИИРУЮТ КАК КИСЛОТНЫЕ ИЛИ ОСНОВНЫЕ ИОНИТЫ** в соответствии с принципом Ле-Шателье (на практике не нашли широкого применения).

Перед сорбцией **ИОНИТЫ ПОДВЕРГАЮТ НАБУХАНИЮ**, которое происходит **ЗА СЧЕТ СОЛЬВАТАЦИИ ГИДРОФИЛЬНЫХ ГРУПП ИОНИТОВ В ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЯХ**, что приводит **К ДИССОЦИАЦИИ ИОНОГЕННЫХ ГРУПП** вследствие ослабления ионной связи. Поэтому **НАБУХШАЯ СМОЛА СПОСОБНА ВСТУПАТЬ В РЕАКЦИИ ОБМЕНА ИОНАМИ С РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.**

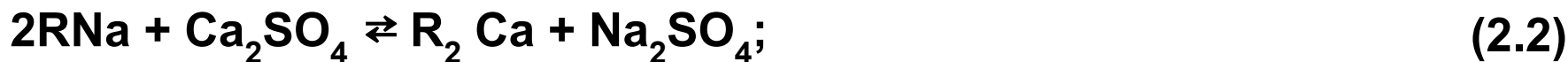
ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ РАСТВОРА И ИОНИТА можно записать следующими схемами:

– ДЛЯ КАТИОНИТА:

В H^+ -ФОРМЕ



в солевой – (NA^+) -ФОРМЕ



– ДЛЯ АНИОНИТА:

В OH^- -ФОРМЕ:



в солевой ФОРМЕ



2.1.2. Равновесие (статика) ионного обмена

ПРОЦЕСС ИОННОГО ОБМЕНА является **ОБРАТИМЫМ**, равновесие достижимо с обеих сторон. При равновесии количественные соотношения противоионов в ионите обычно другие, чем в растворе.

ИОННЫЙ ОБМЕН

Как правило, **ИОНИТ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЕЕ ПОГЛОЩАЕТ ОДИН ИЗ ПРОТИВОИОНОВ** и обогащается им. **ПОЛОЖЕНИЕ ИОНООБМЕННОГО РАВНОВЕСИЯ ЗАВИСИТ ОТ СВОЙСТВ ИОНИТА, ОТ ВИДА ПРОТИВОИОНОВ, ИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ, ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА, ЕГО pH, ТЕМПЕРАТУРЫ.**

Любую **систему при обработке ионитов растворами** необходимо **РАССМАТРИВАТЬ КАК ГЕТЕРОГЕННУЮ. ПРИ ДОСТИЖЕНИИ РАВНОВЕСИЯ** в ионообменной системе **СОСТАВЫ ФАЗ НЕ ЗАВИСЯТ ОТ ПУТЕЙ ЕЕ ОБРАЗОВАНИЯ** и при постоянных условиях (P, T) подчиняются тем же законам, что и все гомогенные и гетерогенные системы, содержащие растворы электролитов.

Например, **ЕСЛИ В РЕАКЦИЯХ ИОННОГО ОБМЕНА СИСТЕМЫ НЕ ДОСТИГЛИ РАВНОВЕСИЯ,** то **МЕЖДУ ФАЗАМИ В ЭТИХ РЕАКЦИЯХ ПРОТЕКАЮТ ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ** в соответствии с законом действующих масс, т.е. влево или вправо.

ЕСЛИ в какой-либо из этих систем **РАВНОВЕСИЕ СИЛЬНО СДВИНУТО ВПРАВО ИЛИ ВЛЕВО,** то можно говорить **О СЕЛЕКТИВНОСТИ ИОНИТА,** т.е. **О ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОМ ПОГЛОЩЕНИИ ИОНИТОМ СООТВЕТСТВУЮЩЕГО ИОНА.**

ИОННЫЙ ОБМЕН

ОБМЕН ИОНОВ в ионообменных системах **ПРОИСХОДИТ НЕ КОЛИЧЕСТВЕННО**, т.е. не до полного замещения в ионите обмениваемых ионов, **А, СТРОГО ЭКВИВАЛЕНТНО**, поскольку **ИОНИТ ДО И ПОСЛЕ ОБМЕНА ОСТАЕТСЯ ОБЯЗАТЕЛЬНО ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫМ**.

В соответствии с законом действующих масс, который используется для аналитического описания ионообменных равновесий, **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЙ РЕАКЦИЙ:**



равны соответственно:

$$K = \frac{a_{RNa} \cdot a_{H^+}}{a_{RH} \cdot a_{Na^+}} \quad \text{и} \quad K = \frac{a_{RCl} \cdot a_{OH^-}}{a_{ROH} \cdot a_{Cl^-}} \quad (2.7)$$

где a – термодинамические активности ионов в равновесных фазах (a_{RNa} , a_{RH} , a_{RCl} , a_{ROH} – в фазе ионита).

Для разбавленных растворов **ВМЕСТО АКТИВНОСТЕЙ** можно использовать **КОНЦЕНТРАЦИИ** обменивающихся ионов, поскольку **КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТЕЙ ИОНОВ В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ БЛИЗКИ К 1**.

ВМЕСТО АКТИВНОСТЕЙ ионов в ионите (которые в настоящее время не могут быть определены) также можно взять **КОНЦЕНТРАЦИИ**, ЕСЛИ ПРИНЯТЬ ОТНОШЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТЕЙ ИОНОВ В ФАЗЕ ИОНИТА ЗА ПОСТОЯННУЮ ВЕЛИЧИНУ.

Для двух обменивающихся ионов академиком Б.П. Никольским выведено **УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ИОННОГО ОБМЕНА**:

$$\frac{(a_{1R})^{1/z_1}}{(a_{2R})^{1/z_2}} = K \frac{(a_1)^{1/z_1}}{(a_2)^{1/z_2}}, \quad (2.8)$$

здесь Z_1, Z_2 – степени окисления ионов 1 и 2.

С УЧЕТОМ ДОПУЩЕНИЙ, изложенных выше, **УРАВНЕНИЕ НИКОЛЬСКОГО** можно записать в следующей форме:

$$\frac{(C_{1R})^{1/z_1}}{(C_{2R})^{1/z_2}} = K_C \frac{(C_1)^{1/z_1}}{(C_2)^{1/z_2}}; \quad (2.9)$$

ИОННЫЙ ОБМЕН

(подобно закону Хлопина), $\frac{x}{y} = D \frac{a-x}{b-y}$ т.е.

$$K_C = \frac{(C_{1R})^{1/z_1}}{(C_{2R})^{1/z_2}} \cdot \frac{(C_1)^{1/z_1}}{(C_2)^{1/z_2}}, \quad (2.10)$$

где K_C – концентрационная константа обмена.

K_C можно представить и в другой форме:

$$K_C = \frac{(C_{1R})^{1/z_1}}{(C_1)^{1/z_1}} \cdot \frac{(C_{2R})^{1/z_2}}{(C_2)^{1/z_2}}. \quad (2.11)$$

КОНСТАНТА ОБМЕНА ЗАВИСИТ от **ТЕМПЕРАТУРЫ** и **ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ОБМЕНИВАЮЩИХСЯ ИОНОВ И ИОНИТА**, от **ЗАРЯДА И РАЗМЕРА ИОНОВ**, их **ГИДРАТАЦИИ**. Величина ее характеризует **ПРОЧНОСТЬ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ДАННОГО ИОНА В РЕШЕТКЕ ИОНИТА**, например, при $K_C > 1$ твердая фаза обогащается ионами с индексом «1», при $K_C < 1$ – ионами «2». **СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ ХАРАКТЕРИЗУЕТСЯ ИЗОТЕРМОЙ ИОННОГО ОБМЕНА**, которая приведена на рис. 2.1.

ИОННЫЙ ОБМЕН

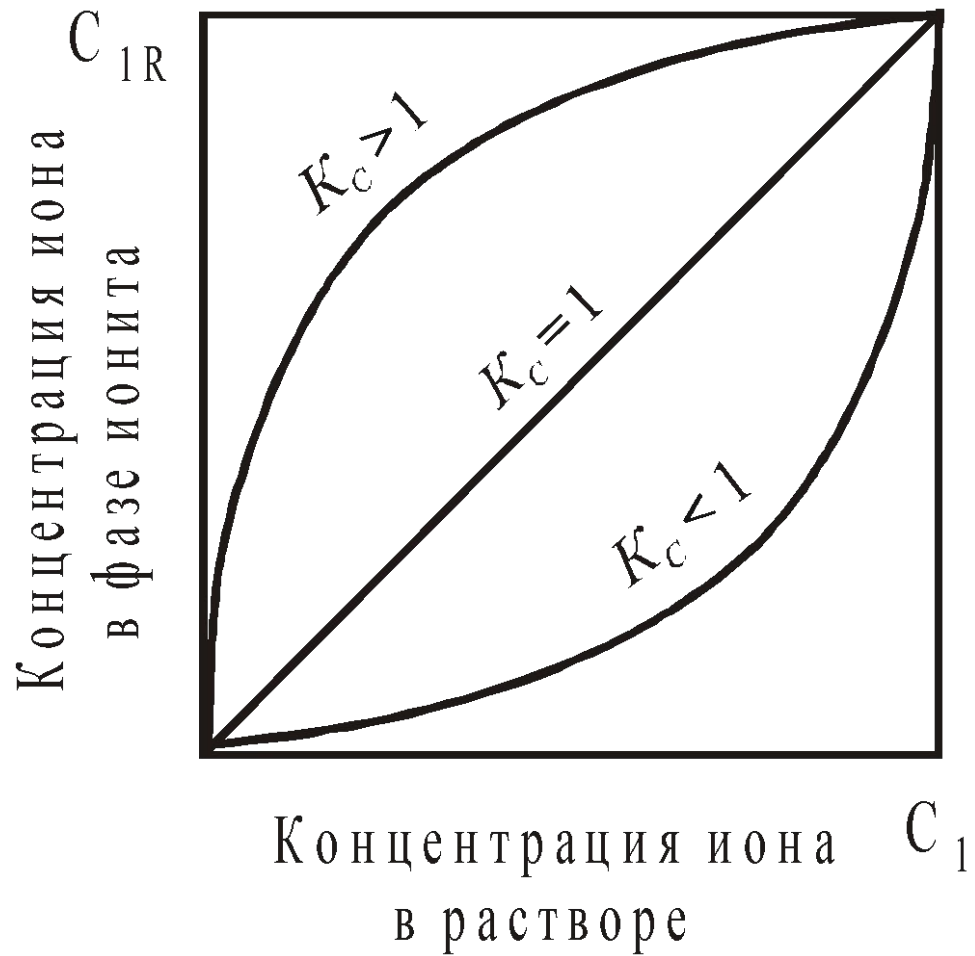


Рис. 2.1. Изотерма ионного обмена

Константы обмена различны для разных ионов, поэтому **ПРИ ПРОПУСКАНИИ РАСТВОРА СМЕСИ ИОНОВ ЧЕРЕЗ КОЛОНКУ ПРОИСХОДИТ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В СООТВЕТСТВИИ С ВЕЛИЧИНОЙ K_c** , т.е. **ИОНЫ РАСПОЛАГАЮТСЯ В КОЛОНКЕ СВЕРХУ ВНИЗ В ПОРЯДКЕ УМЕНЬШЕНИЯ КОНСТАНТЫ ИОННОГО ОБМЕНА.**

Наиболее полную информацию о равновесии в ионообменной системе дает **КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ α** , который в соответствии с уравнением Бертло-Нернста можно выразить как **ОТНОШЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНА В СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗАХ В СОСТОЯНИИ РАВНОВЕСИЯ:**

$$\alpha = \frac{C_T}{C_{Ж}} = \frac{C_{IR}}{C_I} . \quad (2.12)$$

Эти **КОЭФФИЦИЕНТЫ НЕ ЗАВИСЯТ ОТ СООТНОШЕНИЯ КОЛИЧЕСТВ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ.**

Для характеристики возможности разделения двух ионов с помощью ионного обмена служит **КОЭФФИЦИЕНТ РАЗДЕЛЕНИЯ**, который **РАВЕН ОТНОШЕНИЮ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ:**

$$\beta = \frac{\alpha_i}{\alpha_n} . \quad (2.13)$$

ДЛЯ НАИЛУЧШЕГО РАЗДЕЛЕНИЯ необходимо подобрать такие условия, в которых **ВЕЛИЧИНА β МАКСИМАЛЬНА** (точнее, наиболее отличается от 1).

НА СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ВЛИЯЮТ следующие **ФАКТОРЫ**.

1. ЭЛЕКТРОСЕЛЕКТИВНОСТЬ. Находясь в равновесии с сильноразбавленным раствором, **ИОНИТ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЕЕ ПОГЛОЩАЕТ ПРОТИВОИОНЫ С БОЛЬШИМ ЗАРЯДОМ.** **ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ВОЗРАСТАЕТ С УВЕЛИЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАЦИИ ФИКСИРОВАННЫХ ИОНОВ** (емкости ионита) и **С РАЗБАВЛЕНИЕМ РАСТВОРА.**

2. РАЗМЕР ИОНОВ (в гидратированном состоянии). **ИОНИТ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЕЕ ПОГЛОЩАЕТ ПРОТИВОИОН С МЕНЬШИМ ЭКВИВАЛЕНТНЫМ ОБЪЕМОМ** (в гидратированном состоянии). **ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ С РОСТОМ РАЗНОСТИ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ОБЪЕМОВ, ЕМКОСТИ ИОНИТА, КОЛИЧЕСТВА ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ В ИОНИТЕ, С УМЕНЬШЕНИЕМ ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА И КОНЦЕНТРАЦИИ МЕНЬШЕГО ПРОТИВОИОНА.**

ИОННЫЙ ОБМЕН

Таким образом, ПРИ ОДИНАКОВОМ ЗАРЯДЕ ИОНОВ ЛУЧШЕ БУДЕТ ПОГЛОЩАТЬСЯ ИОН С МЕНЬШЕЙ ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКОЙ. ВЕЛИЧИНА ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКИ ЗАВИСИТ ОТ ИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА (плотности заряда на поверхности иона). Поэтому ИОНЫ, ИМЕЮЩИЕ БОЛЬШОЙ РАДИУС, ИМЕЮТ МЕНЬШУЮ ГИДРАТНУЮ ОБОЛОЧКУ И ТЕМ ЛУЧШЕ ИЗВЛЕКАЮТСЯ ИОНИТОМ. Это относится к большинству редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

3. СИТОВОЙ ЭФФЕКТ соответствует «ВЫНУЖДЕННОЙ» ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ К ИОНАМ МАЛОГО РАЗМЕРА У ИОНИТОВ С МАЛЫМИ ПОРАМИ.

4. АССОЦИАЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ. Оба этих процесса приводят к ИЗМЕНЕНИЮ СОСТОЯНИЯ СОРБИРУЮЩЕГОСЯ ИОНА. КАТИОНИТЫ предпочтительно ПОГЛОЩАЕТ ТЕ КАТИОНЫ, КОТОРЫЕ В РАСТВОРЕ НЕ ОБРАЗУЮТ КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ, а АНИОНИТЫ – те АНИОНЫ, КОТОРЫЕ НЕ ДАЮТ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ, а также КАТИОНЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ С АНИОНАМИ ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫЕ АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ.

5. ТЕМПЕРАТУРА. Поскольку **ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ДИФФУЗИОННЫХ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НЕВЕЛИК** (4–8 кДж / моль), а **ТЕМПЕРАТУРНАЯ ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИОНИТОВ ОГРАНИЧЕНА**, то **ВЛИЯНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАВНОВЕСИЕ ИОННОГО ОБМЕНА МОЖНО ПРЕНЕБРЕЧЬ.**

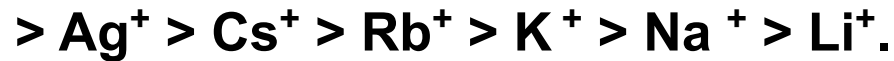
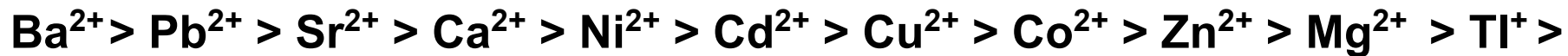
6. ДАВЛЕНИЕ. **ИЗМЕНЕНИЕ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ** практически **НЕ СКАЗЫВАЕТСЯ НА ИОНООБМЕННОМ РАВНОВЕСИИ**, так как **ОБЪЕМ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ОБМЕНЕ ИОНОВ МЕНЯЕТСЯ ОЧЕНЬ НЕЗНАЧИТЕЛЬНО.**

Таким образом, **ИОНИТЫ** предпочтительно **ПОГЛОЩАЮТ СЛЕДУЮЩИЕ ПРОТИВОИОНЫ:**

- **ОБЛАДАЮЩИЕ БОЛЬШИМ ЗАРЯДОМ,**
- **ИМЕЮЩИЕ МЕНЬШИЙ РАЗМЕР В ГИДРАТИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ,**
- **ЛЕГКОПОЛЯРИЗУЕМЫЕ,**
- **СКЛОННЫЕ К ОБРАЗОВАНИЮ АССОЦИАТОВ С ФИКСИРОВАННЫМИ ИОНАМИ,**
- **НАИМЕНЕЕ СКЛОННЫЕ К ОБРАЗОВАНИЮ АССОЦИАТОВ ИЛИ КОМПЛЕКСОВ С КОИОНАМИ В РАСТВОРЕ.**

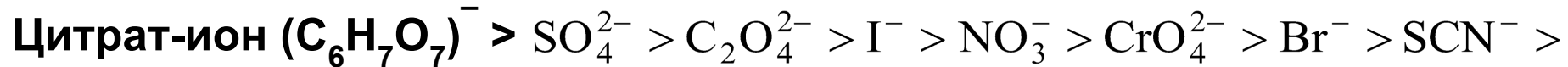
ИОННЫЙ ОБМЕН

На основании этого можно построить следующий **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ РЯД ВЫТЕСНЕНИЯ ИОНОВ НА ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ:**



Ион водорода располагается в конце ряда для сильнокислотных катионитов, а для слабокислотных он перемещается в голову ряда тем дальше, чем меньше степень диссоциации ионита.

РЯД ВЫТЕСНЕНИЯ АНИОНОВ имеет вид:



Положение иона OH^{-} – в конце ряда для сильноосновных анионитов и в голове ряда для слабоосновных.

2.2. Емкость ионитов

ЕМКОСТЬ ИОНИТА – это **КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МЕРА ЕГО СПОСОБНОСТИ ПОГЛОЩАТЬ ПРОТИВОИОНЫ**. Емкость относится к важнейшим физико-химическим характеристикам ионита, именно она **ОПРЕДЕЛЯЕТ КОЛИЧЕСТВО ИОНООБМЕННОГО МАТЕРИАЛА, НЕОБХОДИМОГО ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОПРЕДЕЛЕННОГО КОЛИЧЕСТВА ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ**. Различают **ТРИ** последовательно уменьшающиеся **СТУПЕНИ ЕМКОСТИ**.

1. **ПОЛНАЯ ОБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ (ПОЕ)** – характеризует **МАКСИМАЛЬНОЕ КОЛИЧЕСТВО ИОНОВ, КОТОРОЕ МОЖЕТ БЫТЬ ПОГЛОЩЕНО СМОЛОЙ ПРИ ЕЕ НАСЫЩЕНИИ**, она соответствует максимально возможной емкости по отношению к одному противоиону или суммарной емкости по отношению ко всем противоионам. Это справочная величина, она **ПОСТОЯННА ДЛЯ ДАННОЙ СМОЛЫ, КОТОРУЮ МОЖНО ОПРЕДЕЛИТЬ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ, ЛИБО В ДИНАМИЧЕСКИХ ДО ПОЛНОГО НАСЫЩЕНИЯ ИОНИТА**.

ПРИ СОРБЦИИ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ навеску смолы перемешивают с раствором определенного объема, содержащего большой избыток сорбируемого иона до достижения равновесия (постоянства составов фаз).

При сорбции в динамических условиях раствор пропускают через слой смолы, находящейся в колонне, до полного насыщения ионита.

Полная обменная емкость смол колеблется от 3 до 10 мг-экв/г сухой смолы, иногда ее выражают в % (г/100 г сухой смолы).

2. РАВНОВЕСНАЯ (СТАТИЧЕСКАЯ) ОБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ (РОЕ, СОЕ) – ЕМКОСТЬ СМОЛЫ ПРИ ДОСТИЖЕНИИ РАВНОВЕСИЯ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ С РАСТВОРОМ ОПРЕДЕЛЕННОГО ОБЪЕМА И СОСТАВА. В реальных условиях емкость по отношению к одному противоиону **ЗАВИСИТ ОТ** целого ряда факторов. В основном она **ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ СОСТОЯНИЕМ ИОНООБМЕННОГО РАВНОВЕСИЯ**, а, следовательно, **ЗАВИСИТ ОТ ТЕХ ФАКТОРОВ, КОТОРЫЕ ВЛИЯЮТ НА ИОНООБМЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ**, т.е. **ОТ ВИДА ПРОТИВОИОНОВ**, общей **КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА**, **ВИДА И КОНЦЕНТРАЦИИ КОНКУРИРУЮЩИХ ИОНОВ** и т.д. Большое влияние на РОЕ оказывает **pH РАСТВОРА**, поскольку часто ионы H^+ и OH^- участвуют в обмене ионов, а pH также **ВЛИЯЕТ НА СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ ИОНИТА**. Поэтому **РОЕ – НЕПОСТОЯННАЯ ВЕЛИЧИНА** и, т.к. значения емкости **ЗАВИСЯТ ОТ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ**, то необходимо указывать условия, при которых эти значения получены.

3. РАБОЧАЯ (ДИНАМИЧЕСКАЯ) ОБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ (ДОЕ) – КОЛИЧЕСТВО ИОНОВ, ПОГЛОЩЕННЫХ СМОЛОЙ ПРИ ПРОПУСКАНИИ РАСТВОРА ЧЕРЕЗ СЛОЙ ЕЕ ДО «ПРОСКОКА» СОРБИРУЕМЫХ ИОНОВ, т.е. ДО ИХ ПОЯВЛЕНИЯ НА ВЫХОДЕ ИЗ КОЛОНКИ. Она также не является постоянной величиной – **ЗАВИСИТ ОТ СКОРОСТИ ПРОПУСКАНИЯ РАСТВОРА, ВЕЛИЧИНЫ ЗЕРЕН СМОЛЫ и СОСТАВА РАСТВОРА.** Соотношение динамической и равновесной емкостей зависит от гидродинамических факторов. Так, **ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ СКОРОСТИ ПРОПУСКАНИЯ РАСТВОРА** (а также при уменьшении длины колонки и по мере увеличения размера зерен смолы) **ВЫХОДНАЯ КРИВАЯ БУДЕТ БОЛЕЕ ПОЛОГОЙ** и **ПРОСКОК НАСТУПИТ РАНЬШЕ.** При сохранении прежней величины равновесной емкости динамическая емкость уменьшится.

ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАВНОВЕСНОЙ И РАБОЧЕЙ (динамической) ЕМКостей используют **ВЫХОДНУЮ КРИВУЮ СОРБЦИИ** – это **ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОГЛОЩАЕМОГО ИОНА В ВЫХОДЯЩЕМ РАСТВОРЕ ОТ ОБЪЕМА ПРОЯПУЩЕННОГО РАСТВОРА** (рис. 2.2). Площадь $(S_1 + S_2)$ – равновесн емкости, а площадь S_1 соответствует динамической (рабочей) емкости (до проскока) ДОЕ.

ПРОЦЕСС ДЕСОРБЦИИ ПОГЛОЩЕННОГО НА СМОЛЕ ИОНА НАЗЫВАЮТ ЭЛЮИРОВАНИЕМ. При осуществлении элюирования в динамических условиях (в колонне) выходная кривая имеет вид (рис. 2.3).

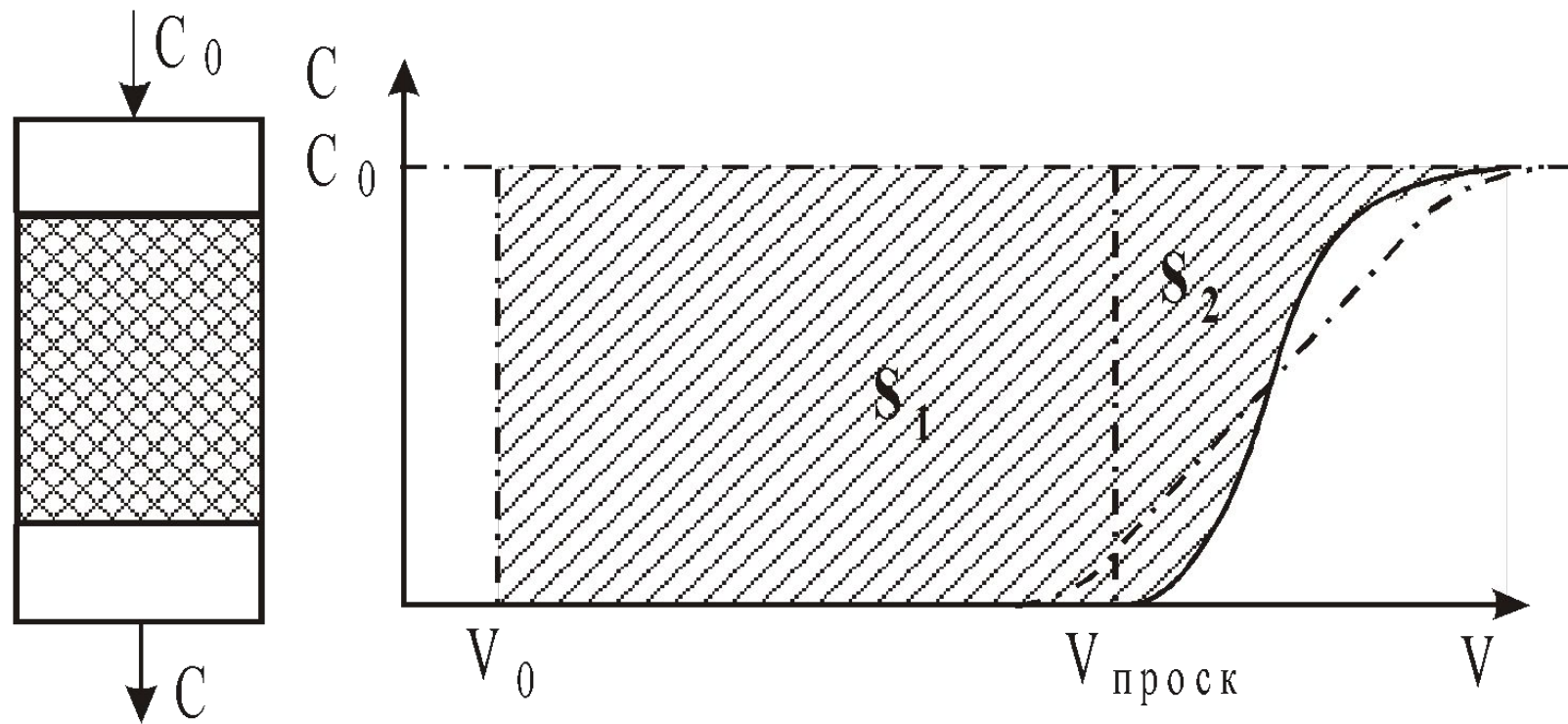


Рис. 2.2. Выходная кривая сорбции (соотношение равновесной и динамической емкостей)

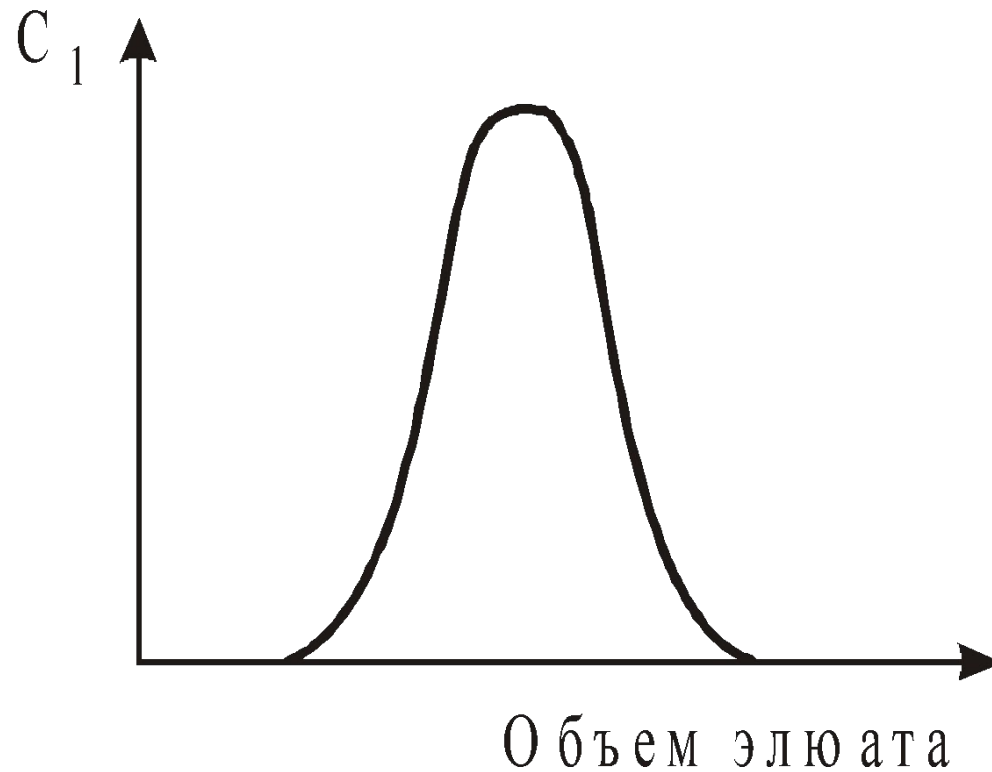


Рис. 1.3. Вид выходной кривой элюирования в динамических условиях (в колонне)

ИОННЫЙ ОБМЕН

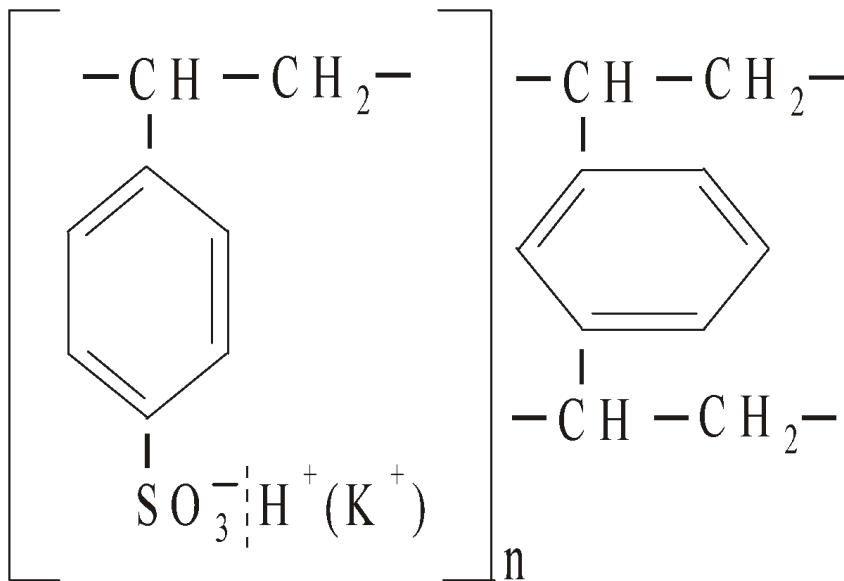
В результате элюирования получают **ЭЛЮАТЫ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ИОНОВ В СОТНИ РАЗ ВЫШЕ, ЧЕМ В ИСХОДНЫХ РАСТВОРАХ**. Например, уран из растворов ~ 0,5 г/л концентрируется до 70 г/л.

К ИОНООБМЕННЫМ СМОЛАМ предъявляются следующие **ТРЕБОВАНИЯ**:

- 1) **ВЫСОКАЯ МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ;**
- 2) **ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ;**
- 3) **МИНИМАЛЬНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ И НЕБОЛЬШАЯ НАБУХАЕМОСТЬ ПРИ КОНТАКТЕ С РАСТВОРИТЕЛЕМ И С РАБОЧИМИ РАСТВОРАМИ;**
- 4) **ВЫСОКАЯ ОБМЕННАЯ СПОСОБНОСТЬ (ЕМКОСТЬ);**
- 5) **ДОСТАТОЧНАЯ СКОРОСТЬ ОБМЕНА;**
- 6) **ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ОПРЕДЕЛЕННОГО ТИПА ИОНОВ.**

В качестве примера приведем **СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ** наиболее распространенных **ИОНИТОВ**.

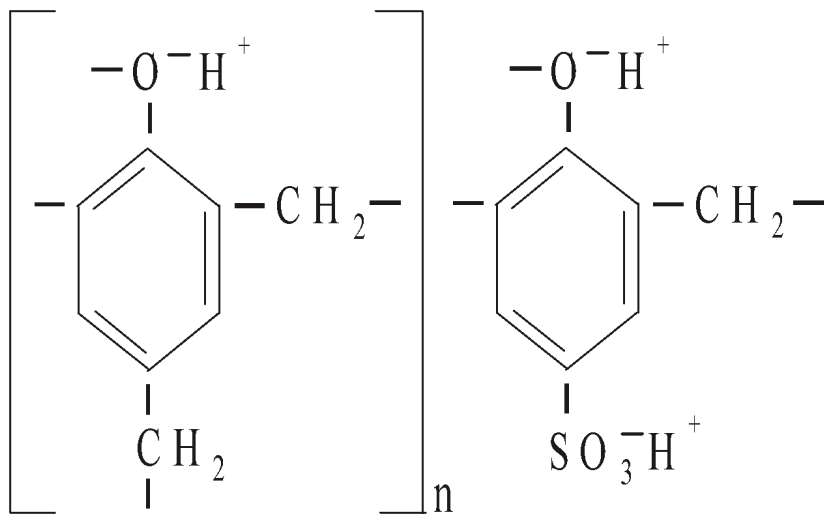
КАТИОНИТ КУ-2



ИОНОГЕННЫМИ ГРУППАМИ являются **СУЛЬФОГРУППЫ** $\text{SO}_3^- \text{H}^+$. **КУ-2** – это многофункциональный **СИЛЬНОКИСЛОТНЫЙ КАТИОНИТ**, **ДИССОЦИИРУЕТ** при набухании **НА** подвижный **КАТИОН** H^+ или K^+ и **НА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ НЕПОДВИЖНЫЙ АНИОН** R^- , являющийся **КАРКАСОМ КАТИОНИТА**. Получают его сульфохлорированием гранулированного сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ). **ДВБ СЛУЖИТ В КАЧЕСТВЕ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗОК ПОЛИМЕРА И ПРИДАЕТ МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ И ОГРАНИЧЕННУЮ НАБУХАЕМОСТЬ..**

По внешнему виду **ЭТОТ ИОНИТ – ПРОЗРАЧНЫЕ ЖЕЛТОВАТЫЕ ШАРИКИ СО СРЕДНИМ ДИАМЕТРОМ 0,6 мм**; его статическая обменная емкость – около 5 мг-экв./г, если катионит находится в натриевой форме. Он **ОБЛАДАЕТ** высокой **ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К КИСЛОТАМ, ЩЕЛОЧАМ И ОКИСЛИТЕЛЯМ, ТЕРМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВ ДО 130–160 °С**

КАТИОНИТ КУ-1 (ЭСПАТИТ-1)



ЭТОТ КАТИОНИТ БИФУНКЦИОНАЛЕН, Т.К. СОДЕРЖИТ ИОНОГЕННЫЕ СИЛЬНОКИСЛОТНЫЕ И СЛАБОКИСЛОТНЫЕ О⁻Н⁺ ГРУППЫ. ЭТИ ГРУППЫ МОГУТ ДИССОЦИИРОВАТЬ И ЗАМЕЩАТЬ КАТИОН Н⁺ ЗА СЧЕТ ПРОТЕКАНИЯ ИОНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ ТОЛЬКО В СИЛЬНОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ.

ИОННЫЙ ОБМЕН

Катионит получают конденсацией *n*-фенол-сульфокислоты с формальдегидом в кислой среде. **КУ-1** по внешнему виду представляет собой **ЧЕРНЫЕ ЗЕРНА НЕПРАВИЛЬНОЙ ФОРМЫ С РАЗМЕРОМ 0,3–2 мм**. Статическая обменная емкость составляет 4,5–5,1 мг-экв/г по 0,1 N раствору NaOH. Химически **УСТОЙЧИВ В КИСЛЫХ И СЛАБОКИСЛЫХ СРЕДАХ**, но **НЕУСТОЙЧИВ К ДЕЙСТВИЮ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧЕЙ**.

В **ТАБЛ. 2.1** и приведены основные показатели качества катионитов.

Таблица 2.1. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА КАТИОНИТОВ

Наименование марки катионита	Страна-изготовитель	Функциональная группа	Диаметр зерна, мм
Сульфуголь СМ-1	Россия	SO ₃ H, OH, COOH	0,30-0,80
Сульфуголь СК-1	Россия	То же	0,50-1,10
Катионит КУ-1	Россия	SO ₃ H	0,30-1,50
Катионит КУ-2	Россия	То же	0,30-1,00
Вофатит Р	Германия	SO ₃ H, OH	0,30-0,75
Вофатит С	Германия	То же	0,30-1,50
Амберлайт IR-100	США	То же	0,30-1,00
Цеокарб	США	То же	0,30-1,50

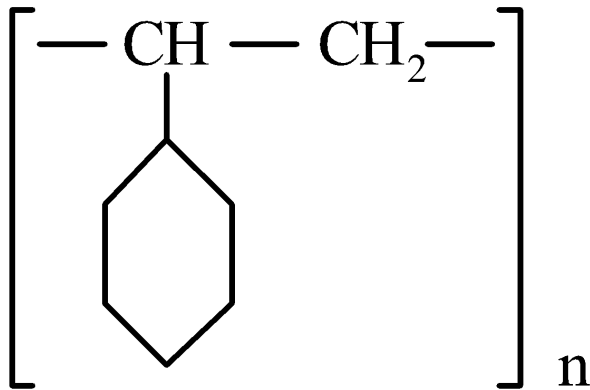
ИОННЫЙ ОБМЕН

В ТАБЛ. 2.2 показаны физико-химические характеристики катионитов

ТАБЛИЦА 2.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТИОНИТОВ

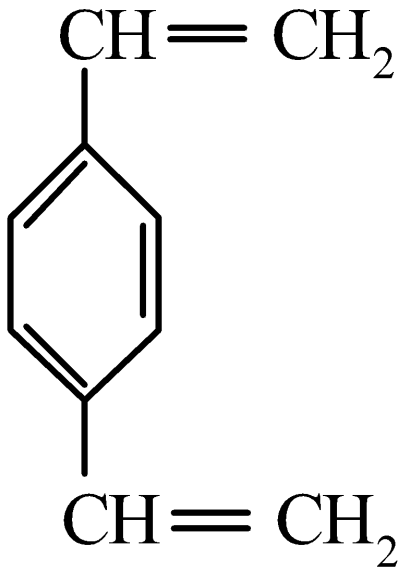
Марка катионита	Насыпная плотность, т/м ³		Коэффициент набухания	Обменная емкость, г-экв/м ³		Допустимая температура, °С
	воздушно-сухого	влажного		при Н-катионировании	при Na-катионировании	
Сульфуголь СМ-1	0,65	0,55	1,20	250	400	60
Сульфуголь СК-1	0,65	0,55	1,20	200	350	60
Катионит КУ-1	0,63	0,45	1,40	300	300	–
Катионит КУ-2	0,71	0,50	1,42	800	800	120
Вофатит Р	0,62	0,50	1,24	300	300	100
Вофатит С	0,73	0,55	1,33	150	400	100
Амберлайт IR-100	0,64	0,44	1,45	–	300	120
Цеокарб	0,56	0,53	1,06	–	300	100

У всех ионитов **УГЛЕВОДОРОДНАЯ СЕТКА**, входящая в состав углеводородной матрицы, гидрофобна. Обычно углеводородная сетка создается на основе **ПОЛИСТИРОЛА**, имеющего структурную формулу:



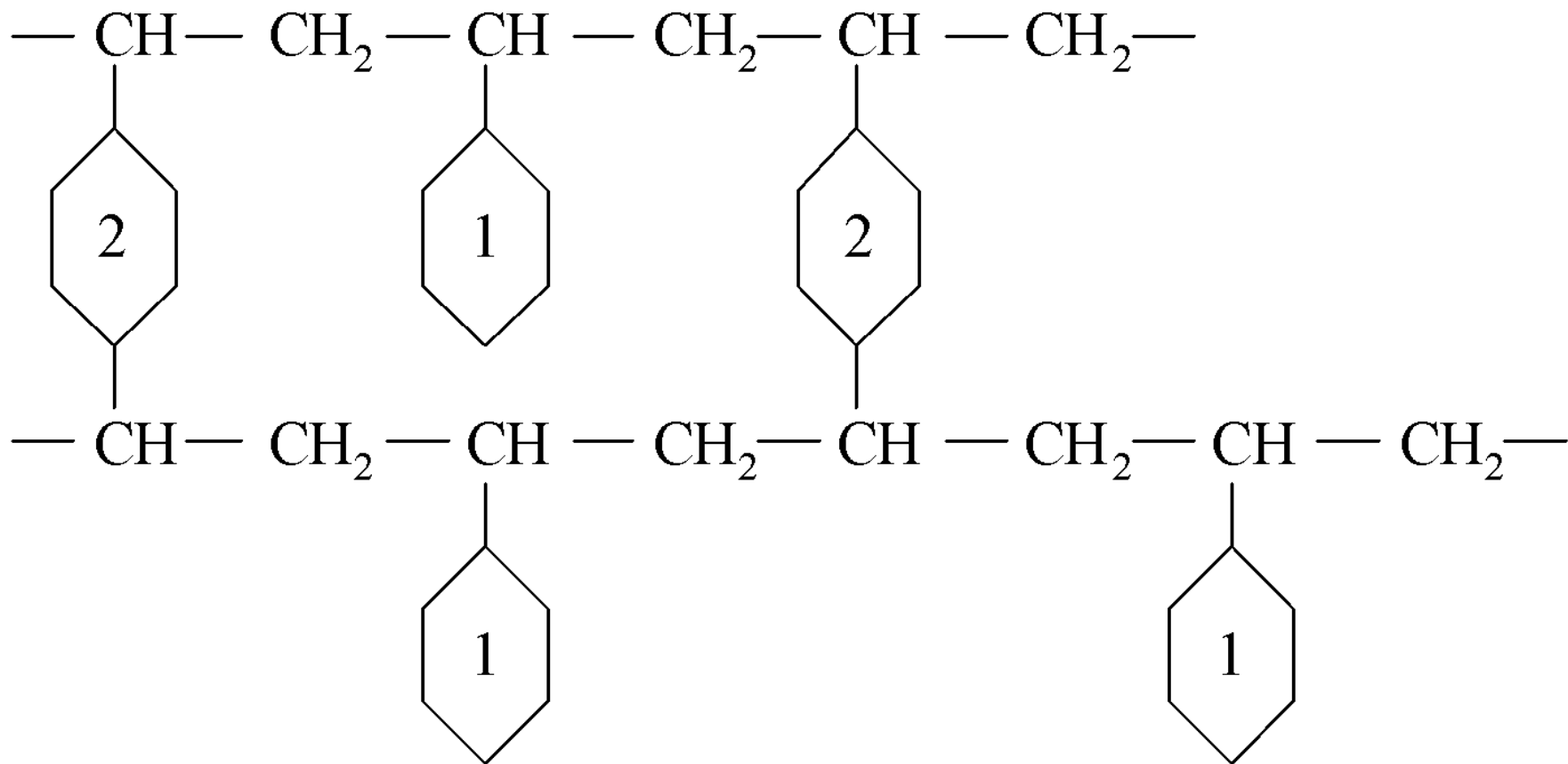
Между углеводородными цепями есть **ПОПЕРЕЧНЫЕ СВЯЗИ** (“МОСТИКИ”, “СШИВКА”), препятствующие разъединению цепей, но допускающие их деформацию. **ОТ ЧИСЛА ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ ЗАВИСЯТ РАЗМЕРЫ ЯЧЕЕК МЕЖДУ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ЦЕПЯМИ. ЧЕМ БОЛЬШЕ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ, ТЕМ МЕНЬШЕ РАЗМЕР ЯЧЕЕК,** и наоборот. Благодаря эластичности сетки **ЗЕРНА ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ МОГУТ НАБУХАТЬ.** При прочих равных **УСЛОВИЯХ ТРЕХМЕРНАЯ СЕТКА СМОЛ С МЕНЬШИМ ЧИСЛОМ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ ДЕФОРМИРУЕТСЯ СИЛЬНЕЕ, ЧЕМ СЕТКА СМОЛ С БОЛЬШИМ ЧИСЛОМ ТАКИХ СВЯЗЕЙ.**

ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКОЙ СЕТЧАТОСТИ СМОЛ служит **ПРОЦЕНТНОЕ СОДЕРЖАНИЕ АГЕНТА, ВЫПОЛНЯЮЩЕГО В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА РОЛЬ МОСТИКООБРАЗОВАТЕЛЯ.** Для этой цели широко используется **ДИВИНИЛБЕНЗОЛ (ДВБ),** имеющий структурную формулу:



Ниже приведена **СТРУКТУРНАЯ ФОРМУЛА ПОЛИСТИРОЛЬНОЙ СМОЛЫ** (1-остатки стирола; 2-остатки дивинилбензола):

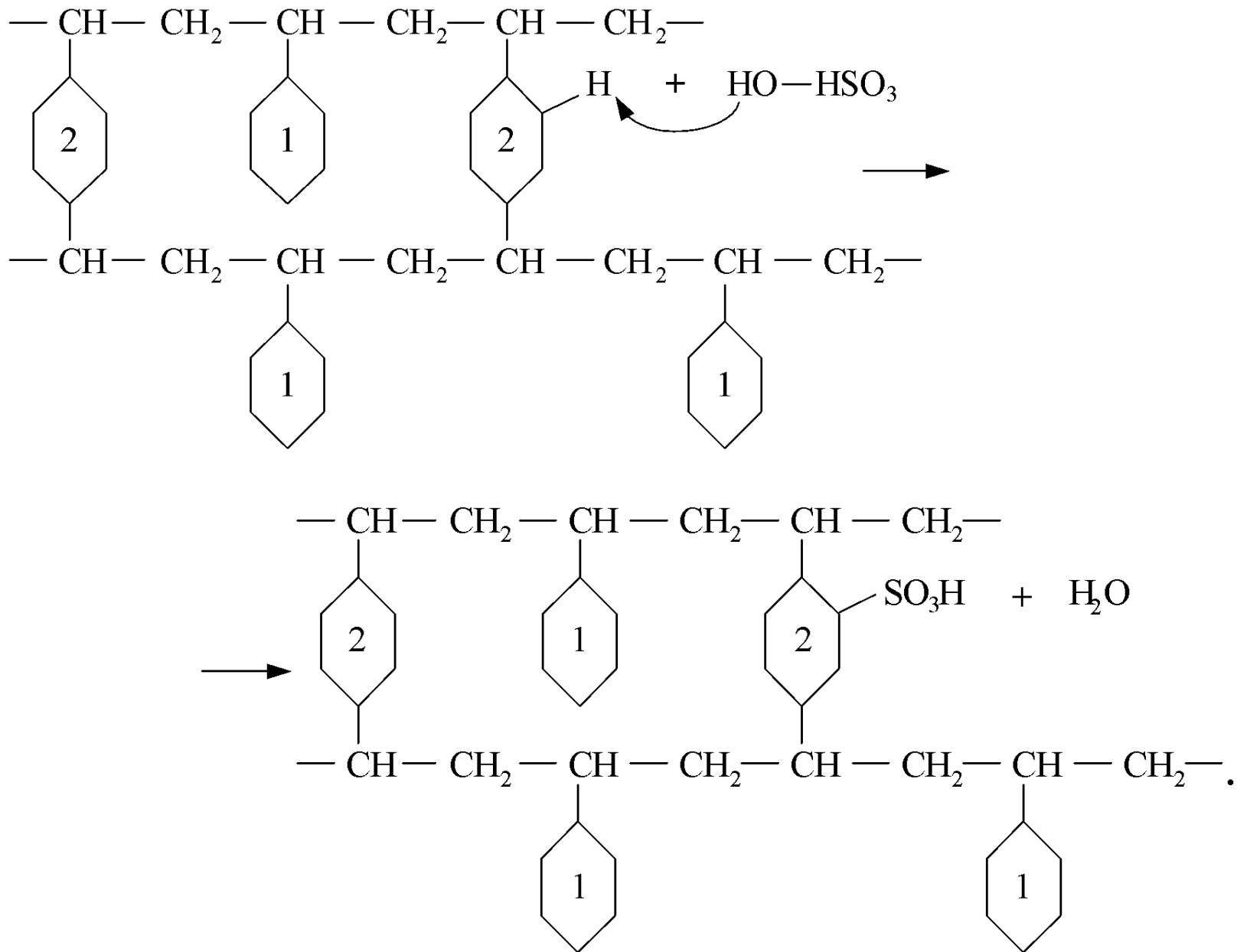
ИОННЫЙ ОБМЕН



ФУНКЦИОНАЛЬНО-АКТИВНЫЕ ГРУППЫ, придающие смоле такого типа **ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА**, **ПРИСОЕДИНЯЮТСЯ К БЕНЗОЛЬНЫМ ЯДРАМ, ЗАМЕЩАЯ В НИХ АТОМЫ ВОДОРОДА.**

Схематично этот процесс можно выразить следующим образом:

ИОННЫЙ ОБМЕН

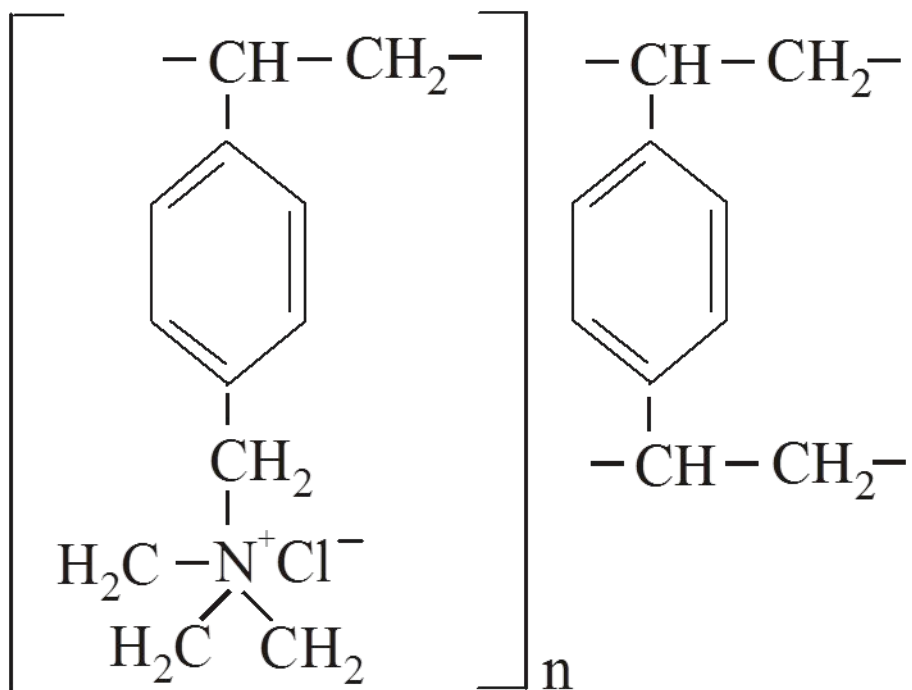


ИОННЫЙ ОБМЕН

ОТ ХАРАКТЕРА АКТИВНЫХ ГРУПП зависят **ЗНАКИ ЗАРЯДОВ МАТРИЦЫ ИОНИТА И ПОДВИЖНЫХ ПРОТИВОИОНОВ**. КОГДА **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ ОБЛАДАЮТ КИСЛЫМИ СВОЙСТВАМИ**, МАТРИЦА ПРИ ИОНИЗАЦИИ ПОЛУЧАЕТ **ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ЗАРЯД**; **ПОДВИЖНЫЕ ПРОТИВОИОНЫ ЗАРЯЖЕНЫ ПОЛОЖИТЕЛЬНО**. ПРИ **ИОНИЗАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП С ОСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ** МАТРИЦА ПРИОБРЕТАЕТ **ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ЗАРЯД**, А **ПОДВИЖНЫЕ ПРОТИВОИОНЫ – ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ**.

ДИССОЦИАЦИЯ ионогенных групп протекает **В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ**. ЕСЛИ **РАЗМЕРЫ ЯЧЕЕК КАРКАСА БОЛЬШЕ РАЗМЕРА МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ**, ОНИ МОГУТ ПРОНИКАТЬ В **ГЛУБЬ ЗЕРНА ИОНИТА И ВЫЗЫВАТЬ ИОНИЗАЦИЮ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП**, РАСПОЛОЖЕННЫХ ПО ВСЕМУ ОБЪЕМУ ЗЕРНА. ЕСЛИ **РАЗМЕРЫ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРЕВЫШАЮТ РАЗМЕРЫ ЯЧЕЕК КАРКАСА**, ТО **ПРОЦЕСС ИОНИЗАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ПРОИСХОДИТ ТОЛЬКО НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРНА ИОНИТА**. Размер ячеек пространственной сетки смол при большом числе поперечных связей (например, у стирольных смол при содержании ДВБ более 15 %) составляет несколько ангстрем, при очень малом числе связей (у стирольных смол при содержании ДВБ менее 1%) размер ячеек составляет десятки ангстрем. Ячейки матриц органических ионитов легко проницаемы для молекул воды и ионов неорганических соединений.

АНИОНИТ АВ-17

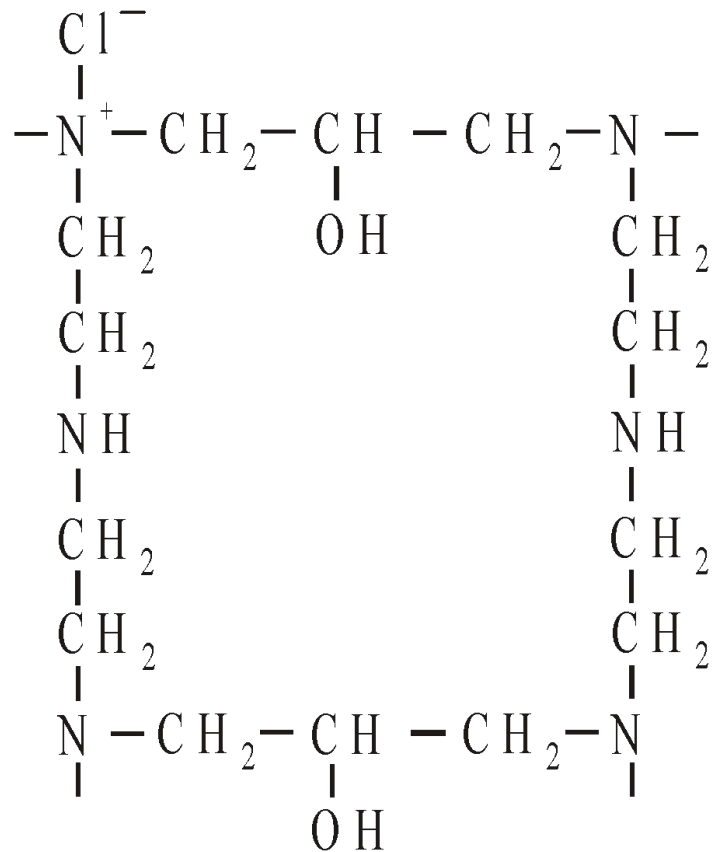


Анионит АВ-17 является **монофункциональным СИЛЬНООСНОВНЫМ АНИОНИТОМ С ИОНОГЕННЫМИ ГРУППАМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ $-N^+(CH_3)_3$** , получается аминированием хлорметилизованного сополимера стирола и дивинилбензола. **ВНЕШНИЙ ВИД АНИОНИТА – ЖЕЛТЫЕ ПРОЗРАЧНЫЕ ШАРИКИ С ДИАМЕТРОМ 0,4–1,2 мм.** Его статическая обменная емкость по 0,1 N раствору HCl равняется ~4,3 мг-экв/г. **АНИОНИТ УСТОЙЧИВ К КИСЛОТАМ** (в том числе и к азотной), **ЩЕЛОЧАМ И ОКИСЛИТЕЛЯМ.**

АНИОНИТ ЭДЭ-10П

ЭТОТ АНИОНИТ является **СЛАБОУСНОВНЫМ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ АНИОНИТОМ**, так как **СОДЕРЖИТ ВТОРИЧНЫЕ И ТРЕТИЧНЫЕ АМИНО- И ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ ГРУППЫ.** Получается конденсацией полиэтиленполиаминов с этилхлоргидрином. Представляет собой **СВЕТЛО-КОРИЧНЕВЫЕ ПРОЗРАЧНЫЕ ЗЕРНА НЕПРАВИЛЬНОЙ ФОРМЫ С РАЗМЕРОМ 0,4–1,7 мм.** Статическая обменная емкость по 0,1 N раствору HCl составляет 8,5–9,0 мг-экв/г. **АНИОНИТ УСТОЙЧИВ К КИСЛОТАМ И ЩЕЛОЧАМ, В ТОМ ЧИСЛЕ К 1 М РАСТВОРУ HNO_3 .**

ИОННЫЙ ОБМЕН



При выборе сорбентов весьма существенным обстоятельством является не только их химическая, термическая, но и **РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ** в условиях работы. Радиационная стойкость ионитов ограничивается **ДОЗОЙ ПОРЯДКА 10^9 РАД.**

По всем указанным требованиям **ИОНИТЫ МОГУТ РАБОТАТЬ В** довольно **МЯГКИХ УСЛОВИЯХ.**

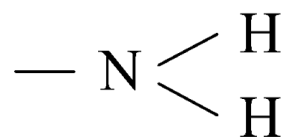
АНИОНИТЫ СОДЕРЖАТ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АМИНОГРУППЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ИЗ АМИНОВ.

АМИНЫ рассматривают как **СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДНЫХ АТОМОВ В АММИАКЕ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ (R)**. В зависимости от того, сколько атомов водорода замещено радикалами, **РАЗЛИЧАЮТ АМИНЫ ПЕРВИЧНЫЕ RNH_2 , ВТОРИЧНЫЕ R_2NH и ТРЕТИЧНЫЕ R_3N .**

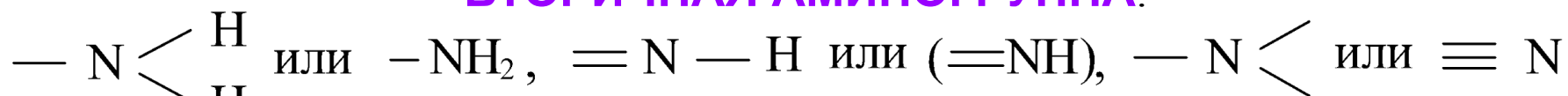
Таким образом, здесь **ПОНЯТИЯ ПЕРВИЧНЫЙ, ВТОРИЧНЫЙ И ТРЕТИЧНЫЙ СВЯЗАНЫ НЕ С ХАРАКТЕРОМ УГЛЕРОДНОГО АТОМА, а СО СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДОВ В АТОМЕ АЗОТА АММИАКА.**

ПЕРВИЧНАЯ, ВТОРИЧНАЯ И ТРЕТИЧНАЯ АМИНОГРУППЫ ОБРАЗУЮТСЯ ИЗ ПЕРВИЧНОГО, ВТОРИЧНОГО И ТРЕТИЧНОГО АМИНОВ УДАЛЕНИЕМ ВХОДЯЩИХ В АМИНЫ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП (R).

ПЕРВИЧНАЯ АМИНОГРУППА:



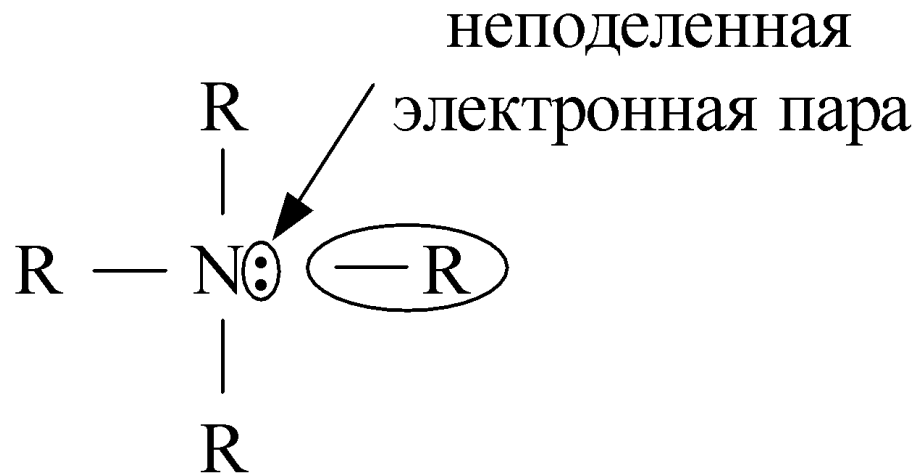
ВТОРИЧНАЯ АМИНОГРУППА:



ТРЕТИЧНАЯ АМИНОГРУППА:

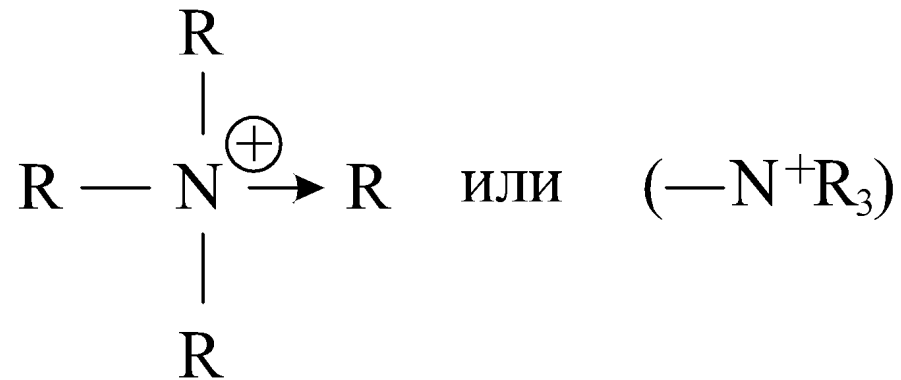
АНИОНИТЫ также **СОДЕРЖАТ ЧЕТВЕРТИЧНУЮ АМИНОГРУППУ** ($-N^+R_4$). ЭТА ГРУППА ОБРАЗУЕТСЯ ИЗ ТРЕТИЧНОГО АМИНА R_3N ЗА СЧЕТ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НЕМУ ЧЕТВЕРТОГО АЛКИЛЬНОГО РАДИКАЛА (R).

Такое взаимодействие происходит за счет того, что **АТОМ АЗОТА В ТРЕТИЧНОМ АМИНЕ ИМЕЕТ НЕПОДЕЛЕННУЮ ПАРУ ЭЛЕКТРОНОВ** (избыток электронной плотности), за счет которой и **ПРОИСХОДИТ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЧЕТВЕРТОГО АЛКИЛЬНОГО РАДИКАЛА (R)**:



ИОННЫЙ ОБМЕН

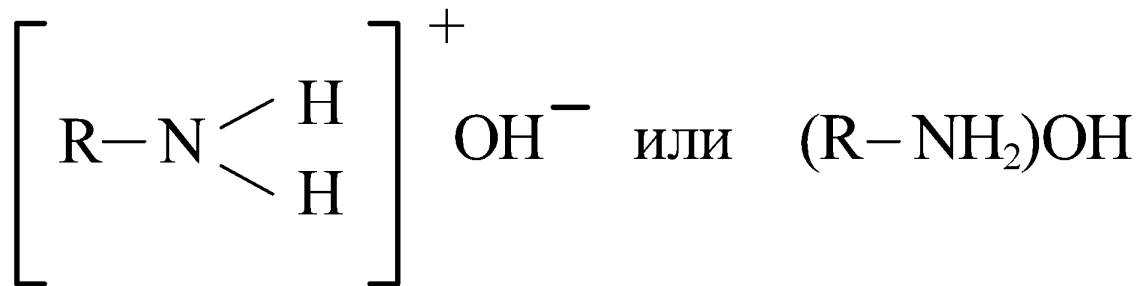
В результате этого процесса **У АТОМА АЗОТА ВОЗНИКАЕТ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ЗАРЯД (+)** и **ОБРАЗУЕТСЯ ЧЕТВЕРТИЧНАЯ АМИНОГРУППА:**



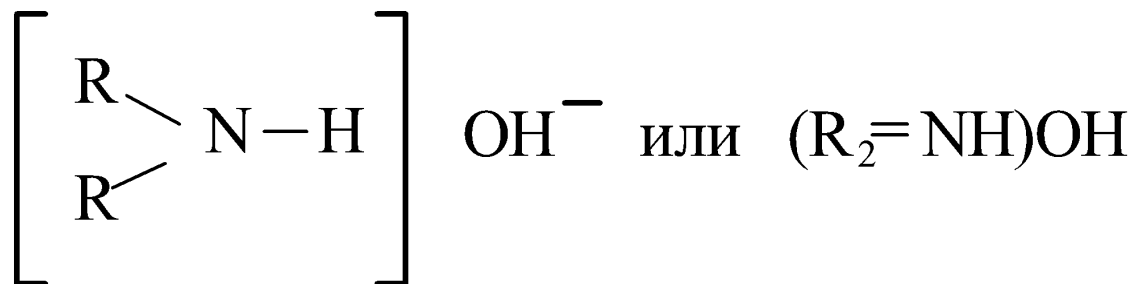
ПЕРВИЧНЫЕ, ВТОРИЧНЫЕ И ТРЕТИЧНЫЕ АМИНОГРУППЫ обладают **СЛАБОУСНОВНЫМИ**, а **ЧЕТВЕРИЧНЫЕ АМИНОГРУППЫ – СИЛЬНОУСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ.**

Введение перечисленных активных групп в синтетические смолы придает им характер **ПЕРВИЧНОГО, ВТОРИЧНОГО, ТРЕТИЧНОГО И ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ (АО).**

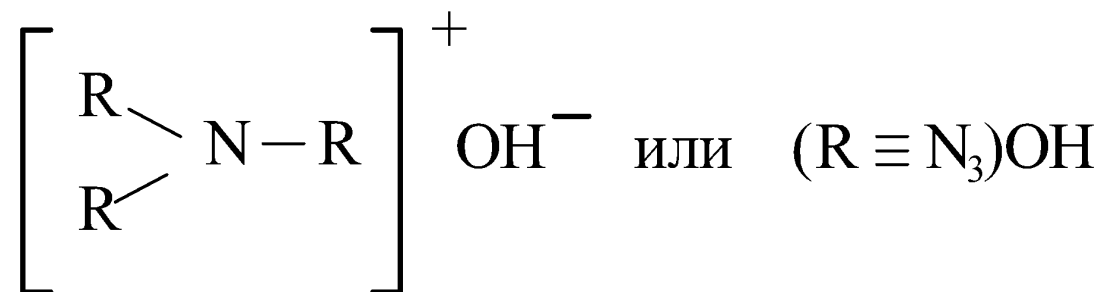
ПЕРВИЧНОЕ АММОНИЕВОО ОСНОВАНИЕ

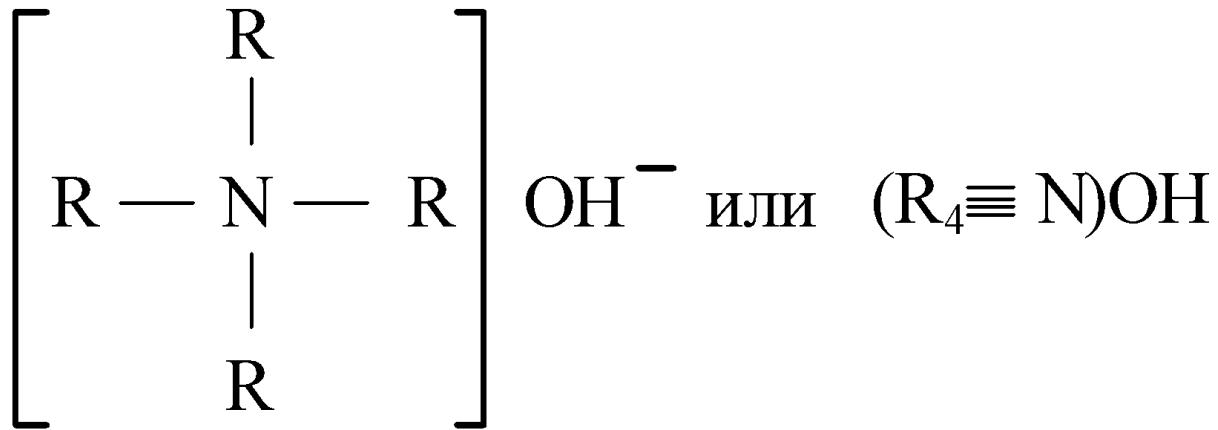


ВТОРИЧНОЕ АММОНИЕВОО ОСНОВАНИЕ



ТРЕТИЧНОЕ АММОНИЕВОО ОСНОВАНИЕ





В зависимости от химического состава **АНИОНИТЫ Делятся** на:

а) **СЛАБОУСНОВНЫЕ**, содержащие **ВТОРИЧНЫЕ И ТРЕТИЧНЫЕ АМИНОГРУППЫ**;

б) **СИЛЬНОУСНОВНЫЕ**, содержащие **ЧЕТВЕРИЧНЫЕ АМИНОГРУППЫ**.

СЛАБОУСНОВНЫЕ АНИОНИТЫ способны к **ОБМЕНУ АНИОНОВ ТОЛЬКО В КИСЛОЙ СРЕДЕ**, **СИЛЬНОУСНОВНЫЕ АНИОНИТЫ – В КИСЛОЙ, НЕЙТРАЛЬНОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ**.

В **СОСТАВ АНИОНИТОВ** могут быть введены **РАЗЛИЧНЫЕ ОБМЕННЫЕ АНИОНЫ**. Такими обменными анионами являются **OH⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻**.

ИОННЫЙ ОБМЕН

В зависимости от того, какой анион в данном анионите является обменным, **РАЗЛИЧАЮТ СЛЕДУЮЩИЕ ВИДЫ АНИОНИТОВ: R^+OH^- , $R_2^+CO_3^{2-}$, $R^+HCO_3^-$** , где символом R^+ обозначен нерастворимый в воде сложный радикал, включающий функциональную группу, и играющий условно роль одновалентного катиона. При погружении анионита в воду происходит **ДИССОЦИАЦИЯ** его **С ОБРАЗОВАНИЕМ ВОКРУГ НЕРАСТВОРИМОГО В ВОДЕ ЯДРА ИОННОЙ АТМОСФЕРЫ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ ПОДВИЖНЫХ АНИОНОВ OH^- , CO_3^{2-} или HCO_3^-** , способных обмениваться на другие анионы.

В **ТАБЛ. 2.3** приведены основные показатели качества анионитов.

ТАБЛИЦА 2.3. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА АНИОНИТОВ

Наименование марки анионита	Страна-изготовитель	Функциональная группа	Диаметр зерна, мм	Насыпная плотность, т/м ³		Коэффициент набухания	Обменная емкость, г-экв/м ³		Допустимая температура, °С
				сухого	влажного		по Cl^-	по SO_4^{2-}	
АН-2Ф	Россия	$\equiv\text{N}, \equiv\text{NH}$	0,3-1,50	0,60	0,35	1,72	450	675	40
АН-18	Россия	$\equiv\text{N}$	0,3-1,60	0,68	0,49	1,39	880	1045	40
Амберлайт IR-4В	США	–	0,3-0,85	0,57	0,40	1,42	1140	1780	40
Вофатит М	Германия	–	0,3-2,00	0,66	0,46	1,43	340	480	–
ЭДЭ-10 П	Россия	$\equiv\text{N}, \equiv\text{NH}$	0,4-1,60	0,60	0,45	1,71	800	1200	40
АВ-17	Россия	$-\text{N}^+\text{R}_3$	0,2-0,85	0,74	0,39	1,90	–	–	60
Амберлайт IRA-400	США	$-\text{N}^+\text{R}_3$	0,3-0,85	0,71	0,45	1,58	800	–	50
Амберлайт IRA-410	США	$-\text{N}^+\text{R}_3$	0,3-0,85	0,75	0,46	1,63	1050	–	50

ИОННЫЙ ОБМЕН

Амберлайт	Тип	Комментарии
IR 120 Na	СКК	Стандартная смола для умягчения и обессоливания. Возможна в Н форме.
IRA 402 CI	ВОА тип 1	Стандартная смола для обессоливания. Обеспечивает низкий проскок силикатов.
IRA 410 CI	ВОА тип 2	Высокая рабочая обменная емкость
IRA 458 CI	ВОА	Акриловая матрица. Высокая сопротивляемость органическому загрязнению. Также возможна в классе RF для систем Амберпак™.
IRA478RF CI	ВОА бифункц.	Акриловая. Очень высокая обменная емкость для вод с небольшими содержанием кремневки.
IRA 67	НОА	Акриловая. Очень высокая обменная емкость.
IRA 96	НОА	Стирольная. Стандартный низкоосновной анионит, очень высокая устойчивость. Возможен в классах RF и SB
IRC 86	СлКК	Для промышленного обессоливания. Возможен в классе SB для систем Стратабед™.
IRA 958 CI	ВОА	Для удаления цвета из сахара, или в качестве ловушки для органики.
252 Na	СКК	Также бывает в Н форме и в классе RF и Амберсеп®. Хорошая способность к регенерации. Для очистки конденсата и специальных областей промышленности.
IRA 900 CI	ВОА	Для конденсатоочистки или в качестве ловушки для органики. Возможна в классах Амберсеп® (SO ₄ и OH формы) и RF.
IRN 77	СКК	Катионит ядерного класса. Используется на АЭС.
IRN 78	ВОА	Анионит ядерного класса. Используется на АЭС.
IRN 97	ВОА	Катионит ядерного класса. Используется на АЭС.
200C Na	СКК	Сверхустойчивая смола, используется в условиях окисления в металлообработывающей промышленности.
GT73	СлКК	Тиоловые группы. Для удаления кадмия, ртурия и других тяжелых металлов.
IRC50	СлКК	Метакриловая. Для применения в биохимии и извлечении металлов.
IRC748	СлКК	Хелатные смолы с иминодиуксусной функциональностью. Для извлечения переходных металлов.
MB20	ФСД	Ионобалансированная смесь для сверхчистой воды.
SR1L Na	СКК	Для умягчения питьевой воды. Смола без растворителей.

ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА НА ПЕРВЫХ ЭТАПАХ ПРИМЕНЯЕТСЯ ЭКСТРАКЦИЯ, а ПОСЛЕ ОТДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОРАДИОАКТИВНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗУЮТ И ИОННЫЙ ОБМЕН.

2.3. Применение ионного обмена для выделения и разделения редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Процессы ионного обмена широко применяются в промышленности. Практически **ВСЕ РЕДКИЕ И РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИЗВЛЕКАЮТСЯ ИЗ РАСТВОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ РУД, НА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СТАДИЯХ, ПРИ АФФИНАЖЕ** и **В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ С ПОМОЩЬЮ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ** или **В СОЧЕТАНИИ С ПРОЦЕССАМИ ЭКСТРАКЦИИ.** Рассмотрим **ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА НА ПРИМЕРЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ (ПУЛЬП), а также РАЗДЕЛЕНИЯ АКТИНОИДОВ И ЛАНТАНОИДОВ.**

2.3.1. Извлечение урана из сернокислых растворов (пульп) с применением катионитов

ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА (в большинстве случаев с помощью серной кислоты) **ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ ИЛИ ИЗ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ** возникает **ЗАДАЧА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЕГО ИЗ РАСТВОРОВ С ЦЕЛЮ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСЕЙ**. Для этих целей успешно **ПРИМЕНЯЕТСЯ ИОННЫЙ ОБМЕН**.

УРАН В РАСТВОРАХ может находиться **В ВИДЕ КАТИОНОВ УРАНИЛА, НЕДИССОЦИИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ СУЛЬФАТА УРАНИЛА** и **СУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ АНИОНОВ**, **СООТНОШЕНИЕ** между которыми **ЗАВИСИТ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТ-ИОНОВ** и **УРАНИЛ-ИОНОВ** в соответствии с реакциями:



Можно считать, что **В РАСТВОРЕ** существует **ПОДВИЖНОЕ РАВНОВЕСИЕ (2.17)**:

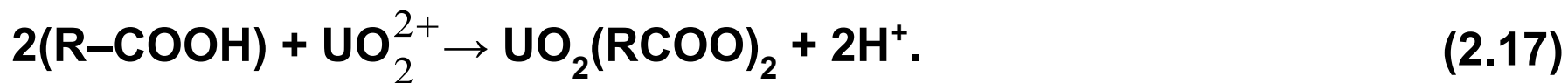
ИОННЫЙ ОБМЕН



Следовательно, **ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА МОЖНО ПРИМЕНЯТЬ И КАТИОНИТЫ**, которые **БУДУТ ИЗВЛЕКАТЬ УРАНИЛ-КАТИОН**, и **АНИОНИТЫ**, которые **БУДУТ ИЗВЛЕКАТЬ СУЛЬФАТНЫЕ АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ**, главным образом $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$. По мере удаления ионов UO_2^{2+} или $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ из растворов в ионит будет наблюдаться сдвиг равновесия в растворе в сторону извлекаемого иона.

СИЛЬНОКИСЛОТНЫЕ КАТИОНИТЫ (например, **КУ-2**) **НЕЛЬЗЯ ПРИМЕНЯТЬ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ**. При увеличении концентрации сульфат-ионов до 10–15 г/л **ЕМКОСТЬ РЕЗКО УМЕНЬШАЕТСЯ** (вплоть до 0). Это связано с тем, что **ПО МЕРЕ УВЕЛИЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТ-ИОНОВ ПОДВИЖНОЕ РАВНОВЕСИЕ СДВИГАЕТСЯ В СТОРОНУ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФАТНЫХ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ** и **КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ УРАНИЛ-КАТИОНА ВО ВНЕШНЕМ РАСТВОРЕ УМЕНЬШАЕТСЯ**.

В этих условиях может работать **СЛАБОКИСЛОТНЫЙ КАТИОНИТ СГ-1**. **ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА** этой смолой описывается уравнением:



В соответствии с этим уравнением **ПОВЫШЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ СДВИГАЕТ РАВНОВЕСИЕ ВЛЕВО**, поэтому **ПРИ МАЛЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH** (менее 1), т.е. **В СИЛЬНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ, ЕМКОСТЬ ПО УРАНУ РАВНА 0**. **ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ pH ВЫШЕ 1,2 ЕМКОСТЬ** начинает расти и **ДОСТИГАЕТ МАКСИМУМА ПРИ pH = 3–5**, затем несколько уменьшается (рис. 1.4).

РАБОЧЕЙ ЕМКОСТЬЮ этой смолы считается **ЕМКОСТЬ ПРИ pH = 2,8–3,5**; при меньших значениях pH емкость уменьшается, при больших значениях pH следует считаться с опасностью осаждения урана вследствие гидролиза уранил-сульфата (при $\text{pH} \geq 3,8$). Так как в процессе ионного обмена выделяется кислота (H^+) и pH уменьшается, то во время сорбции **ДЛЯ ПОДДЕРЖАНИЯ ЗАДАННОГО ЗНАЧЕНИЯ pH ДОБАВЛЯЮТ ЩЕЛОЧНЫЕ РЕАГЕНТЫ: NH_4OH , NaOH или ИЗВЕСТКОВОЕ МОЛОКО**.

ДВУХЗАРЯДНЫЕ КАТИОНЫ ПРИМЕСЕЙ (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) НЕ МОГУТ КОНКУРИРОВАТЬ С УРАНИЛОМ ИЗ-ЗА МЕНЬШЕГО РАЗМЕРА ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКИ И МАЛОГО КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ В ИОНИТЕ.

ИОННЫЙ ОБМЕН

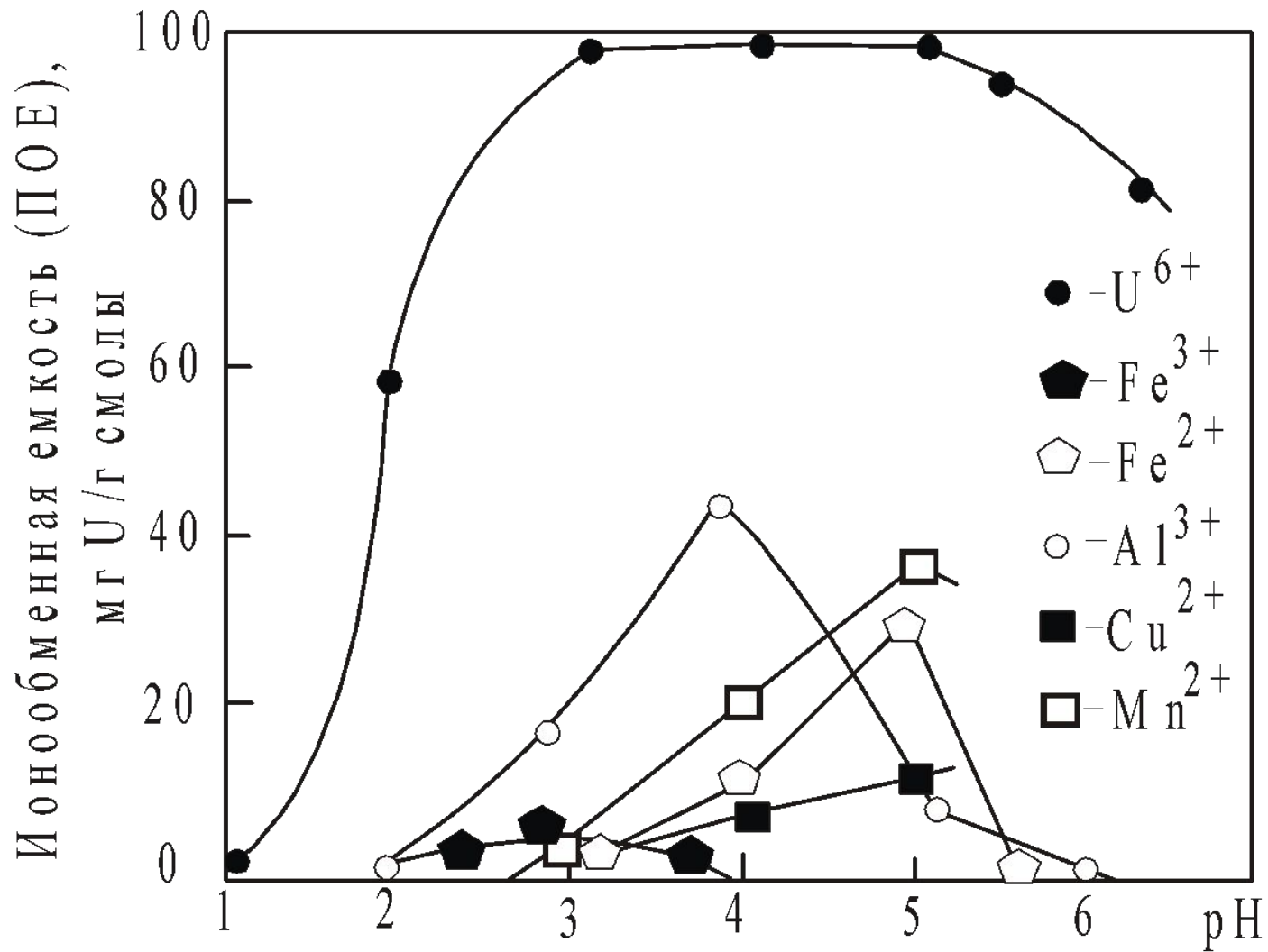


Рис. 1.4. Влияние pH на емкость смолы СГ-1 по урану и примесям (концентрация урана в растворе 1 г/л)

По тем же причинам **ДВУХЗАРЯДНЫЙ УРАНИЛ-КАТИОН СОРБИРУЕТСЯ СМОЛОЙ СГ-1 ЛУЧШЕ**, чем **ТРЕХЗАРЯДНЫЙ КАТИОН АЛЮМИНИЯ**, а Fe^{3+} **НАЧИНАЕТ ГИДРОЛИЗОВАТЬСЯ ПРИ pH = 2,5**. Эта смола селективна по отношению катионам водорода, но его концентрация в 10 раз меньше, чем уранил-иона.

НАЛИЧИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ АНИОНОВ (F^- , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}) может привести **К СНИЖЕНИЮ ЕМКОСТИ СМОЛЫ СГ-1 ПО УРАНУ** вследствие **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ УРАНИЛ-ИОНА**. Присутствие нитрат-иона практически не влияет на емкость по урану. После насыщения смолы и отделения ее от раствора проводится **РЕГЕНЕРАЦИЯ СМОЛЫ (ДЕСОРБЦИЯ)**. В соответствии с рис. 1.4 **РЕГЕНЕРАЦИЮ МОЖНО ПРОВЕСТИ ЛЮБОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ pH < 1**, например, 2–5 %-ной серной кислотой. При регенерации **В ОБЪЕМ РЕГЕНЕРАТА ИЗВЛЕКАЕТСЯ ПРИМЕРНО 90 % УРАНА**.

Таким образом, при **ПРОВЕДЕНИИ ЦИКЛА СОРБЦИЯ–ДЕСОРБЦИЯ ПРОИСХОДИТ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ УРАНА В ДЕСЯТКИ РАЗ**, а также **ОСВОБОЖДЕНИЕ ОТ БОЛЬШЕЙ ЧАСТИ ПРИМЕСЕЙ**.

2.3.2. Извлечение урана из сернокислых растворов (пульп) с применением анионитов

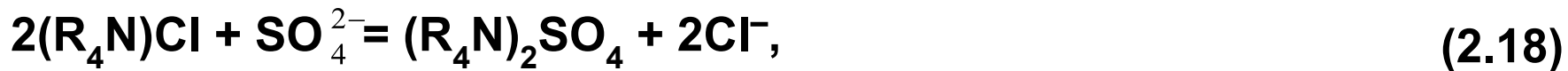
Как было показано, **В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ существует ПОДВИЖНОЕ РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ФОРМАМИ УРАНА: ОТ КАТИОНА УРАНИЛА ДО ЧЕТЫРЕХЗАРЯДНОГО СУЛЬФАТНОГО АНИОННОГО КОМПЛЕКСА.**

СООТНОШЕНИЕ между этими комплексами **ЗАВИСИТ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТ-ИОНОВ** и **КИСЛОТНОСТИ**. **ПРИ pH < 1 УРАН** почти полностью **НАХОДИТСЯ В ВИДЕ КОМПЛЕКСНОГО АНИОНА** $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$. В этом случае **СОРБЦИЯ УРАНА** идет следующим образом:

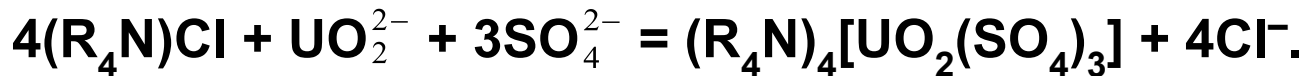


ПРИ ВЫСОКОЙ КИСЛОТНОСТИ наряду с ураном **СОРБИРУЮТСЯ** и **ГИДРОСУЛЬФАТ-ИОНЫ** $(HSO_4)^-$, обладающие довольно большим сродством к сильноосновным смолам. Поэтому **ПРИ ПОВЫШЕНИИ КИСЛОТНОСТИ ЕМКОСТЬ АНИОНИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К УРАНУ УМЕНЬШАЕТСЯ**; особенно резко это сказывается у сильноосновных смол. **ПРИ ПОВЫШЕНИИ pH В ПРЕДЕЛАХ 1,5–5 КОНЦЕНТРАЦИЯ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ УМЕНЬШАЕТСЯ** и **УВЕЛИЧИВАЕТСЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НЕДИССОЦИИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ УРАНИЛСУЛЬФАТА** и **УРАНИЛ-ИОНОВ**. Наиболее вероятный **МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ УРАНА** можно представить следующим образом: **ВНАЧАЛЕ ПРОИСХОДИТ ПЕРЕХОД СМОЛЫ ОТ ХЛОРИДНОЙ ИЛИ НИТРАТНОЙ ФОРМЫ В СУЛЬФАТНУЮ ФОРМУ**, а затем к ней **ПРИСОЕДИНЯЮТСЯ МОЛЕКУЛА УРАНИЛСУЛЬФАТА ИЛИ УРАНИЛ- И СУЛЬФАТ-ИОНЫ**:

ИОННЫЙ ОБМЕН



При сложении этих реакций получим:



При $\text{pH} > 2,5$ **ОБЩЕЕ ПОГЛОЩЕНИЕ УРАНА НА СИЛЬНООСНОВНЫХ СМОЛАХ** (полная емкость 3–3,5 мг-экв/г) **МОЖЕТ БЫТЬ ВЫШЕ**, чем это **СООТВЕТСТВУЕТ ПОЛНОМУ НАСЫЩЕНИЮ СМОЛЫ АНИОНАМИ $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ И HSO_4^-** . По всей вероятности, это **ОБУСЛОВЛЕНО ЧАСТИЧНЫМ ГИДРОЛИЗОМ УРАНИЛ-ИОНА:**



и **СОРБЦИЕЙ НА СМОЛЕ НАРЯДУ С $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ И ИОНА $[\text{U}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_3]^{4-}$.**

Поскольку **СРЕДА КИСЛАЯ** ($\text{pH} < 4$), то **В НЕЙ МОГУТ РАБОТАТЬ АНИОНИТЫ ЛЮБОЙ ОСНОВНОСТИ**, даже слабоосновные и очень слабоосновные. Поэтому **ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ И СЛАБООСНОВНЫЙ АНИОНИТ АН-2Ф**. Он обладает высокой селективностью и емкостью при поглощении урана из растворов с большой избыточной кислотностью. **СРЕДНЕОСНОВНЫЙ АНИОНИТ ЭДЭ-10П ОБЛАДАЕТ ВЫСОКОЙ ЕМКОСТЬЮ ПО УРАНУ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ЕГО ИЗ ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ.**

ИОННЫЙ ОБМЕН

Последние две смолы особенно хороши при большой кислотности, где емкость сильноосновных смол мала.

ПОСЛЕ НАСЫЩЕНИЯ СМОЛЫ ПРОВОДЯТ ЕЕ РЕГЕНЕРАЦИЮ (ДЕСОРБЦИЮ) ПУТЕМ ВЫТЕСНЕНИЯ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНАМИ Cl^- ИЛИ NO_3^- ПРИ ПОВЫШЕНИИ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ. В качестве **ВЫМЫВАЮЩИХ РАСТВОРОВ** используют **1 М NaCl**, подкисленный **0,1 М HCl** или **1 М NH_4NO_3** , подкисленный **0,1 М HNO_3** или **0,15 М H_2SO_4** .

2.3.3. Извлечение урана из карбонатных растворов с помощью анионитов

После карбонатного выщелачивания **УРАН НАХОДИТСЯ В РАСТВОРЕ В ВИДЕ КОМПЛЕКСНОГО АНИОНА $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$** . Поскольку **КОНСТАНТА УСТОЙЧИВОСТИ ЭТОГО АНИОНА** равна $2 \cdot 10^{18}$, т.е. **НА 15 ПОРЯДКОВ БОЛЬШЕ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ СУЛЬФАТНЫХ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ**, то **НЕТ СМЫСЛА ГОВОРИТЬ О СУЩЕСТВОВАНИИ ПОДВИЖНОГО РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ КАТИОНОМ UO_2^{2+} И АНИОНОМ $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$** , поскольку катион UO_2^{2+} в этих растворах практически отсутствует.

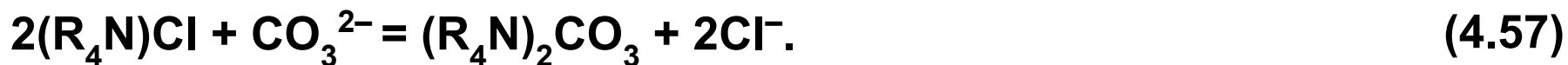
ИОННЫЙ ОБМЕН

Поэтому **ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ ТОЛЬКО АНИОНИТЫ.** Выбор анионитов ограничен тем, что **В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ ТОЛЬКО СИЛЬНООСНОВНЫЕ АНИОНИТЫ, РАБОТАЮЩИЕ ПРИ ВСЕХ ЗНАЧЕНИЯХ pH.**

В связи с большим зарядом карбонатного комплексного аниона **ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ПРОТЕКАЕТ СЕЛЕКТИВНО:**



Однозарядный анион алюмината практически не сорбируется. **ПРИ ИЗБЫТКЕ СОДЫ** практически **НЕ СОРБИРУЮТСЯ ВАНАДАТ- И ФОСФАТ-ИОНЫ.** ЕМКОСТЬ СМОЛЫ ПО УРАНУ ПАДАЕТ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ИЗБЫТОЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОДЫ В ИСХОДНОМ РАСТВОРЕ, что объясняется **КОНКУРЕНЦИЕЙ КАРБОНАТ-ИОНА:**



ДЕСОРБЦИЮ УРАНА проводят **2 М РАСТВОРОМ NaCl ИЛИ NaNO₃, СОДЕРЖАЩИМ 5 г/л Na₂CO₃.** Концентрация урана в товарном регенерате примерно в 50 раз больше, чем в исходном растворе.

РАСТВОРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ АНИОНИТОВ КИСЛОТНЫМ И КАРБОНАТНЫМ СПОСОБАМИ, ПО СОДЕРЖАНИЮ УРАНА И ПРИМЕСЕЙ БЛИЗКИ. Тем самым **НИВЕЛИРУЕТСЯ ТАКОЕ ПРЕИМУЩЕСТВО КАРБОНАТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ, КАК СЕЛЕКТИВНОСТЬ.**

Поэтому **КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ИМЕЕТ БОЛЕЕ ШИРОКОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ, ЧЕМ КАРБОНАТНОЕ.** КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПРИМЕНЯЕТСЯ ДЛЯ ВСКРЫТИЯ БОЛЬШИНСТВА РУД, ЗА ИСКЛЮЧЕНИЕМ ВЫСОКОКАРБОНАТНЫХ ВСЛЕДСТВИЕ СЛИШКОМ БОЛЬШОГО РАСХОДА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.

АНИОНИТЫ ПРОЯВЛЯЮТ БОЛЬШУЮ СЕЛЕКТИВНОСТЬ по отношению к УРАНУ, ЧЕМ КАТИОНИТЫ. Это связано с ДВУМЯ ОБСТОЯТЕЛЬСТВАМИ: **ВО-ПЕРВЫХ**, аниониты сорбируют уран в виде четырехзарядного анионного комплекса, в то время как заряд уранил-катиона (+2); **ВО-ВТОРЫХ**, большая часть примесей находится в катионной форме, не образует анионных комплексов и, следовательно, не участвует в обмене.

2.3.4. Разделение актиноидов и лантаноидов

Выделение и разделение актиноидов и лантаноидов на отдельные семейства и, особенно на индивидуальные элементы в пределах каждого из этих семейств, представляет собой весьма сложную задачу. Обусловлено это **СХОДСТВОМ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 4f- И 5f-СЕМЕЙСТВ И** чрезвычайной **БЛИЗОСТЬЮ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРЕДЕЛАХ СЕМЕЙСТВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ 14 ЭЛЕМЕНТОВ КАЖДОЕ.** Вместе с тем **СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ В КАЖДОМ СЕМЕЙСТВЕ АНАЛОГИЧНЫ, НО НЕ ТОЖДЕСТВЕННЫ.**

ИОННЫЙ ОБМЕН

В РЯДАХ АКТИНОИДОВ И ЛАНТАНОИДОВ практически **ВСЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИХ СОЕДИНЕНИЙ** (растворимость, ионные и атомные радиусы, склонность к гидролизу и комплексообразованию и др.) **ИЗМЕНЯЮТСЯ ПО ОПРЕДЕЛЕННЫМ ЗАКОНОМЕРНОСТЯМ**. Различия этих свойств невелики, но только их использование позволяет получить индивидуальные соединения высокой чистоты. Следует отметить, что именно вследствие близости свойств соединений идентификация каждого из 14-ти 4f-элементов (лантаноидов) заняла около 150 лет (от открытия цериевых земель в 1803 г. до получения искусственного радиоактивного прометия в 1947 г. в ядерном реакторе).

С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ИОННОГО ОБМЕНА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ f-ЭЛЕМЕНТОВ ВАЖНЕЙШИМ СВОЙСТВОМ ЯВЛЯЕТСЯ КОМПЛЕСООБРАЗОВАНИЕ. Для каждого из этих семейств характерно **f-СЖАТИЕ (ЛАНТАНОИДНОЕ И АКТИНОИДНОЕ)**, которое **ЗАКЛЮЧАЕТСЯ В МОНОТОННОМ УМЕНЬШЕНИИ АТОМНЫХ И ИОННЫХ РАДИУСОВ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ПОРЯДКОВОГО НОМЕРА СООТВЕТСТВЕННО ЛАНТАНОИДА И АКТИНОИДА** (табл. 2.1). Это приводит **К УВЕЛИЧЕНИЮ ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДА ИОНОВ** (ионного потенциала, равного отношению заряда иона к его радиусу), что в свою очередь **УВЕЛИЧИВАЕТ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ** (прочность) **КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ В РЯДАХ КАЖДОГО ИЗ СЕМЕЙСТВ ПО МЕРЕ УВЕЛИЧЕНИЯ ПОРЯДКОВОГО НОМЕРА ПРИ УСЛОВИИ РАВЕНСТВА ЗАРЯДОВ КАТИОНОВ**.

Таблица 4.5. Значения ионных радиусов Me^{3+}

Элемент - лантаноид (ион)	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}
Ионный радиус, Å	1,034	1,013	0,985	0,979	0,964	0,950
Элемент - актиноид (ион)	Th^{3+}	Pa^{3+}	U^{3+}	Np^{3+}	Pu^{3+}	Am^{3+}
Ионный радиус, Å	1,08	1,05	1,03	1,01	1,00	0,99

В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ВСЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ МОГУТ СУЩЕСТВОВАТЬ В ВИДЕ ПРОСТЫХ ИОНОВ, НЕЙТРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ, КОЛЛОИДОВ, КАТИОННЫХ И АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ. ФОРМА СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА оказывает РЕШАЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ХАРАКТЕР ЕГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖДУ ДВУМЯ ФАЗАМИ, например, КАТИОНЫ НЕ МОГУТ СОРБИРОВАТЬСЯ НА АНИОНИТАХ, АНИОНЫ – НА КАТИОНИТАХ; МОЛЕКУЛЫ И КОЛЛОИДЫ МОГУТ ПРЕТЕРПЕВАТЬ ЛИШЬ АДСОРСЦИОННОЕ СООСЖДЕНИЕ.

ИОННЫЙ ОБМЕН

В процессах ионного обмена широкое применение нашли процессы комплексообразования, **ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ.**

Особый интерес представляют **ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ.** **РАЗДЕЛЕНИЕ** многих металлов **ОСНОВАНО НА ОБРАЗОВАНИИ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ С ХЛОРИД-ИОНОМ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ.** Известно, что **ТАКИЕ АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОГУТ ОБРАЗОВЫВАТЬ ЭЛЕМЕНТЫ:** Sc^{3+} ; Ti^{3+} ; Zr , Hf , V^{4+} ; V , Nb , Ta^{5+} ; Pa^{5+} ; Cr^{3+} ; Cr^{4+} ; Mo^{6+} ; U^{4+} ; U^{6+} ; Mn^{2+} ; Tc^{7+} ; Re^{7+} ; Fe^{3+} ; Ru^{4+} ; Os^{3+} ; Co^{2+} ; Rh^{3+} ; Rh^{3+} ; Ir^{3+} ; Ir^{4+} ; Pd^{3+} ; Pt^{4+} ; Cu^{1+} ; Cu^{2+} ; Ag^{1+} ; Au^{3+} ; Zn^{2+} ; Cd^{2+} ; Hg^{2+} ; Ga^{3+} ; In^{3+} ; Tl^{1+} ; Tl^{3+} ; Ge^{3+} ; Sn^{4+} ; Pb^{2+} ; As^{3+} ; Sn^{2+} ; As^{5+} ; Sb^{3+} ; Sb^{5+} ; Bi^{3+} ; Se^{4+} ; Te^{4+} ; Po^{4+} ; Pa^{3+} ; Nb^{4+} ; Np^{4+} ; Pu^{4+} ; Pu^{6+} .

На рис. 1.5 показаны **ВЫХОДНЫЕ КРИВЫЕ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ НА АНИОНИТЕ** некоторых **ЭЛЕМЕНТОВ.** Здесь **СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ КОЛОНКИ РАВЕН ОБЪЕМУ РАСТВОРА В КОЛОНКЕ, ЗАПОЛНЕННОЙ ИОНИТОМ.** Разделение осуществлялось следующим образом. **РАСТВОР СМЕСИ ЭЛЕМЕНТОВ** в 12 М растворе соляной кислоты **ПРОПУСКАЛИ ЧЕРЕЗ КОЛОНКУ С АНИОНИТОМ** в хлоридной форме.

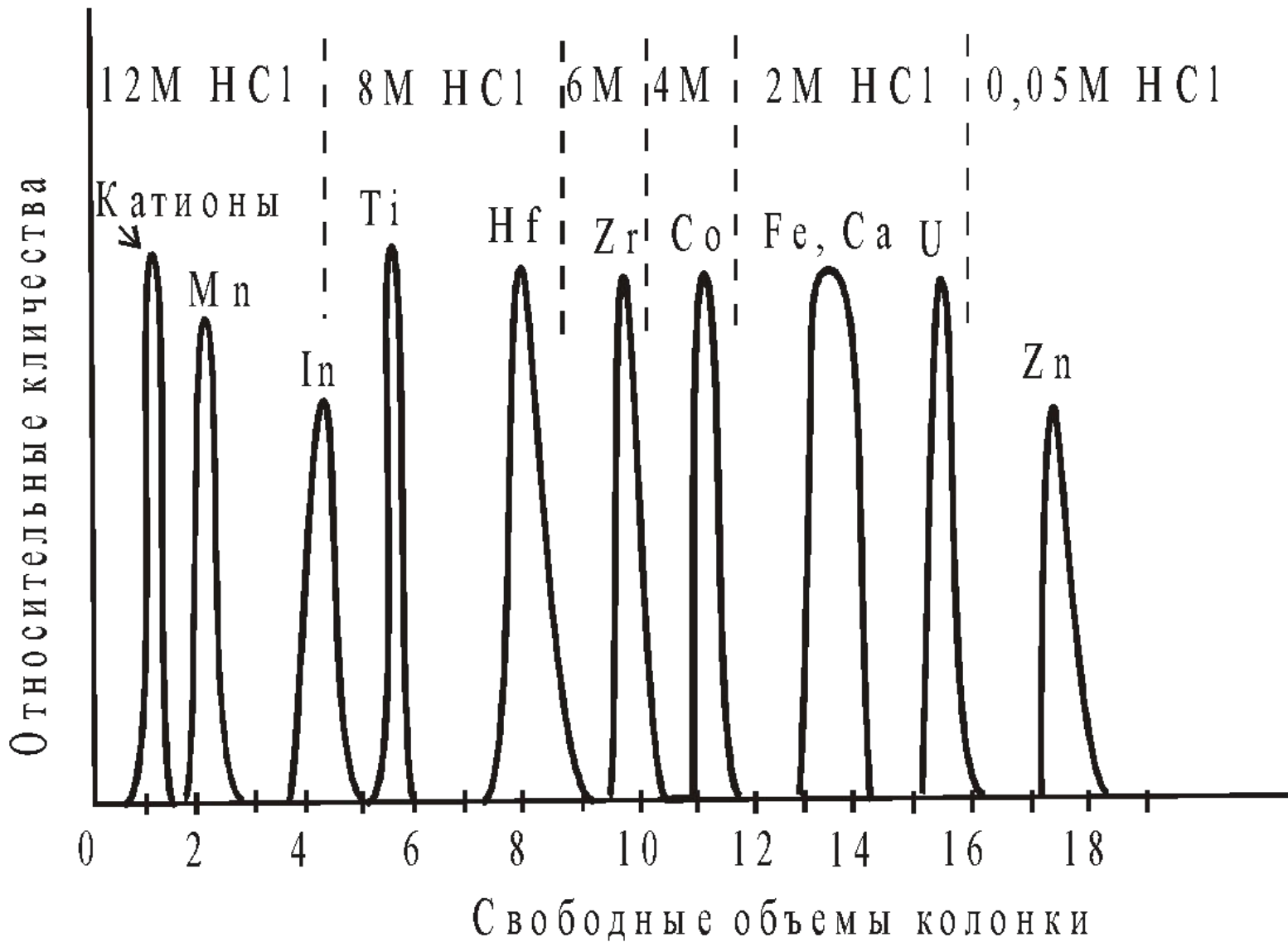


Рис. 1.5. Разделение на анионите некоторых металлов

ИОННЫЙ ОБМЕН

Все ЭЛЕМЕНТЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ В 12 М РАСТВОРЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ, ОСТАЛИСЬ НА СМОЛЕ В ВИДЕ ПЕРВИЧНОЙ ХРОМАТОГРАММЫ, а ОСТАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВМЕСТЕ С КИСЛОТОЙ ВЫХОДИЛИ ИЗ КОЛОНКИ. Затем КОЛОНКУ ПРОМЫВАЛИ РАСТВОРОМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ТАКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ, чтобы АНИОННЫЙ КОМПЛЕКС ОДНОГО ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ, ПОГЛОЩЕННЫХ СМОЛОЙ, БЫЛ НЕУСТОЙЧИВ В ЭТИХ УСЛОВИЯХ И РАЗРУШАЛСЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ КАТИОНА, что в конечном счете ПРИВОДИЛО К ВЫМЫВАНИЮ ЕГО СО СМОЛЫ. ЗНАЯ pH, ПРИ КОТОРЫХ РАЗРУШАЮТСЯ АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ РАЗДЕЛЯЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, можно, ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО ИЗМЕНЯЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА HCl, ВЫМЫТЬ ВСЕ ПОГЛОЩЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ. Таким путем было проведено разделение микроколичеств Ux_1 (^{234}Th) от материнского ^{238}U на анионите АВ-17 в хлоридной форме. 114

В исходной равновесной смеси ^{238}U (α) ^{234}Th на 1 г урана приходится $1,4 \cdot 10^{-11}$ г тория. Известно, что U^{6+} наряду с Np^{6+} и Pu^{6+} В РАСТВОРАХ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ БОЛЬШЕ 6 М HCl ОБРАЗУЕТ ПРОЧНЫЙ КОМПЛЕКС $[UO_2Cl_4]^{2-}$, а ТОРИЙ ВООБЩЕ НЕ ОБРАЗУЕТ КОМПЛЕКСОВ С ХЛОРИД-ИОНОМ. Поэтому ПРИ ПРОПУСКЕНИИ РАСТВОРЕННОЙ В 7 М РАСТВОРЕ HCl СОЛИ UO_2Cl_2 (выдержанной предварительно ~6 месяцев для накопления ^{234}Th) ЧЕРЕЗ КОЛОНКУ, УРАНОВЫЙ АНИОННЫЙ КОМПЛЕКС ПОГЛОЩАЕТСЯ АНИОНИТОМ, а ТОРИЙ ПРИ ПРОМЫВКЕ КОЛОНКИ 7 М РАСТВОРОМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ОСТАЕТСЯ В РАСТВОРЕ.

ИОННЫЙ ОБМЕН

Затем **УРАН УДАЛЯЮТ ИЗ КОЛОНКИ ПРОМЫВКОЙ ВОДОЙ, ПОДКИСЛЕННОЙ HCl**, так как **В ЭТИХ УСЛОВИЯХ ИОН $[UO_2Cl_4]^{2-}$ РАСПАДАЕТСЯ**. Таким же образом **МОЖНО ОСУЩЕСТВЛЯТЬ РАЗДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И НА КАТИОНООБМЕННОЙ СМОЛЕ**. ПРИ ПРОПУСКЕНИИ РАСТВОРА СОЛЕЙ Th^{4+} , Pa^{5+} , Np^{4+} , Pu^{4+} ЧЕРЕЗ КАТИОНИТ ВСЕ ЭТИ ЭЛЕМЕНТЫ ПОГЛОЩАЮТСЯ. Однако **6–8 М РАСТВОРОМ HCl МОЖНО УДАЛИТЬ С КАТИОНИТА Pa, Np И Pu**, так как **ОНИ** в этих условиях **ОБРАЗУЮТ АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ**, а **ТОРИЙ ОСТАЕТСЯ НА СМОЛЕ**. Аналогично можно разделить другие элементы.

Рассмотрим **ПРОЦЕСС РАЗДЕЛЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ТРАНСУРАНОВЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (РЗЭ)**. Отличие этих групп состоит в том, что **БЛАГОДАРЯ** некоторому **РАЗЛИЧИЮ В ЭНЕРГИЯХ СВЯЗИ 4f- И 5f- ЭЛЕКТРОНОВ ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СПОСОБНЫ К ОБРАЗОВАНИЮ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ С Cl^- -ионом** в концентрированных растворах (12–13 М). ЭТО РАЗЛИЧИЕ ПОЗВОЛЯЕТ РАЗДЕЛИТЬ ОБЕ ГРУППЫ ОПИСАННЫМ ВЫШЕ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ 13 М РАСТВОРА HCl (РЗЭ ПРОЙДУТ ЧЕРЕЗ КОЛОНКУ С АНИОНИТОМ). **ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВНУТРИ СВОЕЙ ГРУППЫ ТАКЖЕ МОЖНО РАЗДЕЛИТЬ НА АНИОНИТЕ ИЛИ КАТИОНИТЕ ПРОМЫВКОЙ 12–13 М РАСТВОРОМ HCl**.

ИОННЫЙ ОБМЕН

На рис. 1.6 показаны **КРИВЫЕ ВЫМЫВАНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С КАТИОНИТА КУ-2 12 М РАСТВОРОМ HCl С 20 %-НЫМ ЭТАНОЛОМ, УСИЛИВАЮЩИМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ.** Поскольку **РЗЭ НЕ ОБРАЗУЮТ ХЛОРИДНЫХ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ,** то **ДЛЯ ИХ РАЗДЕЛЕНИЯ** ионообменной хроматографией **ПРИМЕНЯЮТ** другие комплексообразователи, например, **СОЛИ ЛИМОННОЙ И ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТ,** а также **СОЛИ МОНОКИСЛОТ И ДРУГИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ.**

Более **ЭФФЕКТИВНЫМИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РЗЭ** являются **АММОНИЙНЫЕ СОЛИ МОНОКИСЛОТ,** а также **КОМПЛЕКСОНЫ I И III** (соли нитрилотриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот). На рис. 1.7 показаны **ВЫХОДНЫЕ КРИВЫЕ ДЛЯ РЗЭ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ИХ ВЫМЫВАНИЯ С КАТИОНИТА КУ-2 РАСТВОРОМ ЛАКТАТА АММОНИЯ,** с постепенно меняющейся концентрацией от 0,16 до 0,5 М. Из рисунка видно, что в катионите отсутствовали самарий, прометий (искусственный элемент), празеодим и церий. **ОЧЕРЕДНОСТЬ ВЫМЫВАНИЯ ОТВЕЧАЕТ ПОРЯДКУ УБЫВАНИЯ ПРОЧНОСТИ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ОТ ЛЮТЕЦИЯ ДО НЕОДИМА.**

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ РАЗДЕЛЯЮТСЯ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ ТАКЖЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ.

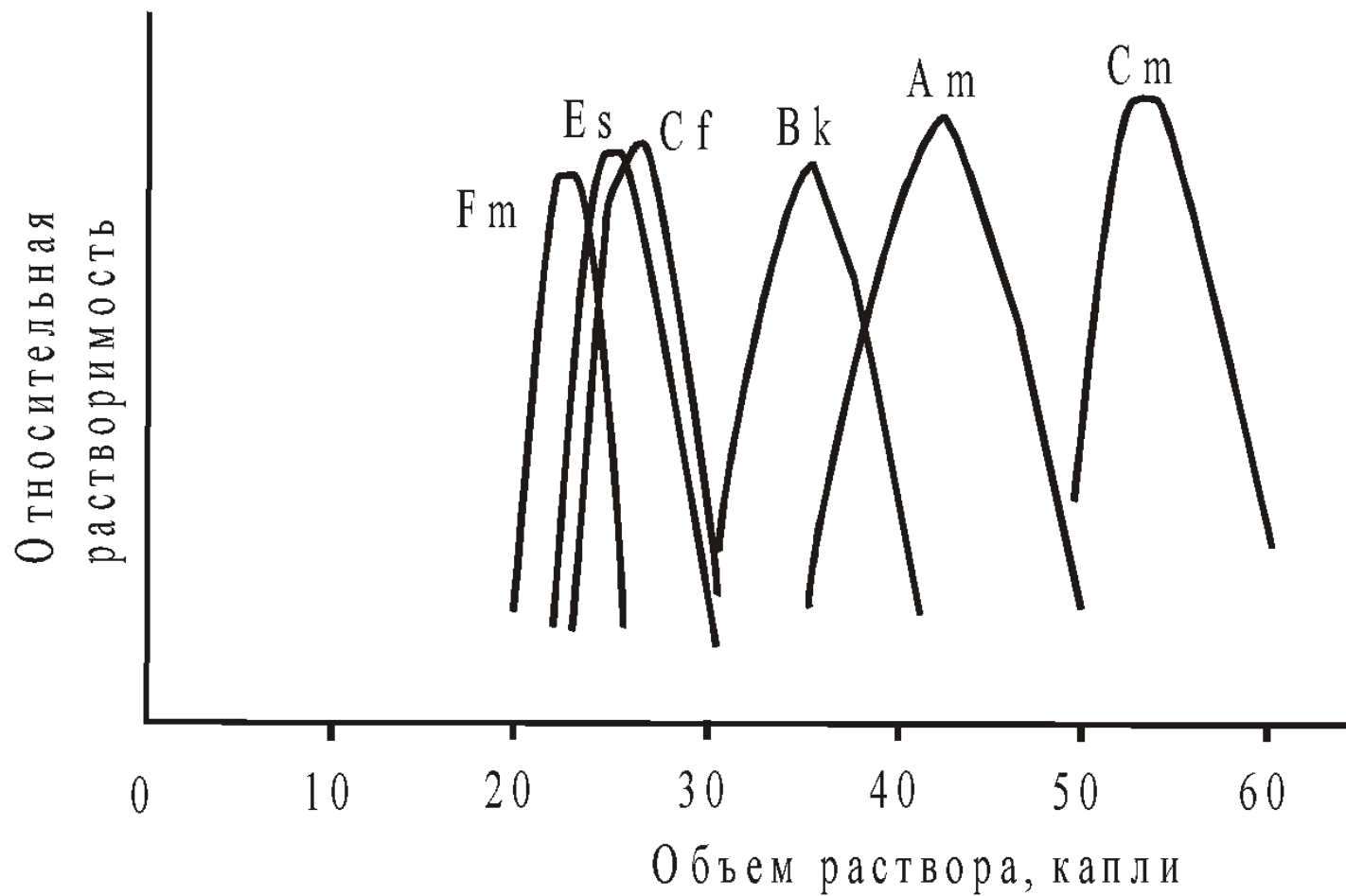


Рис. 1.6. Разделение трансплутониевых элементов на катионите КУ – 2 (элюент – 12 М раствор HCl в 20 %-ном C₂H₅OH)

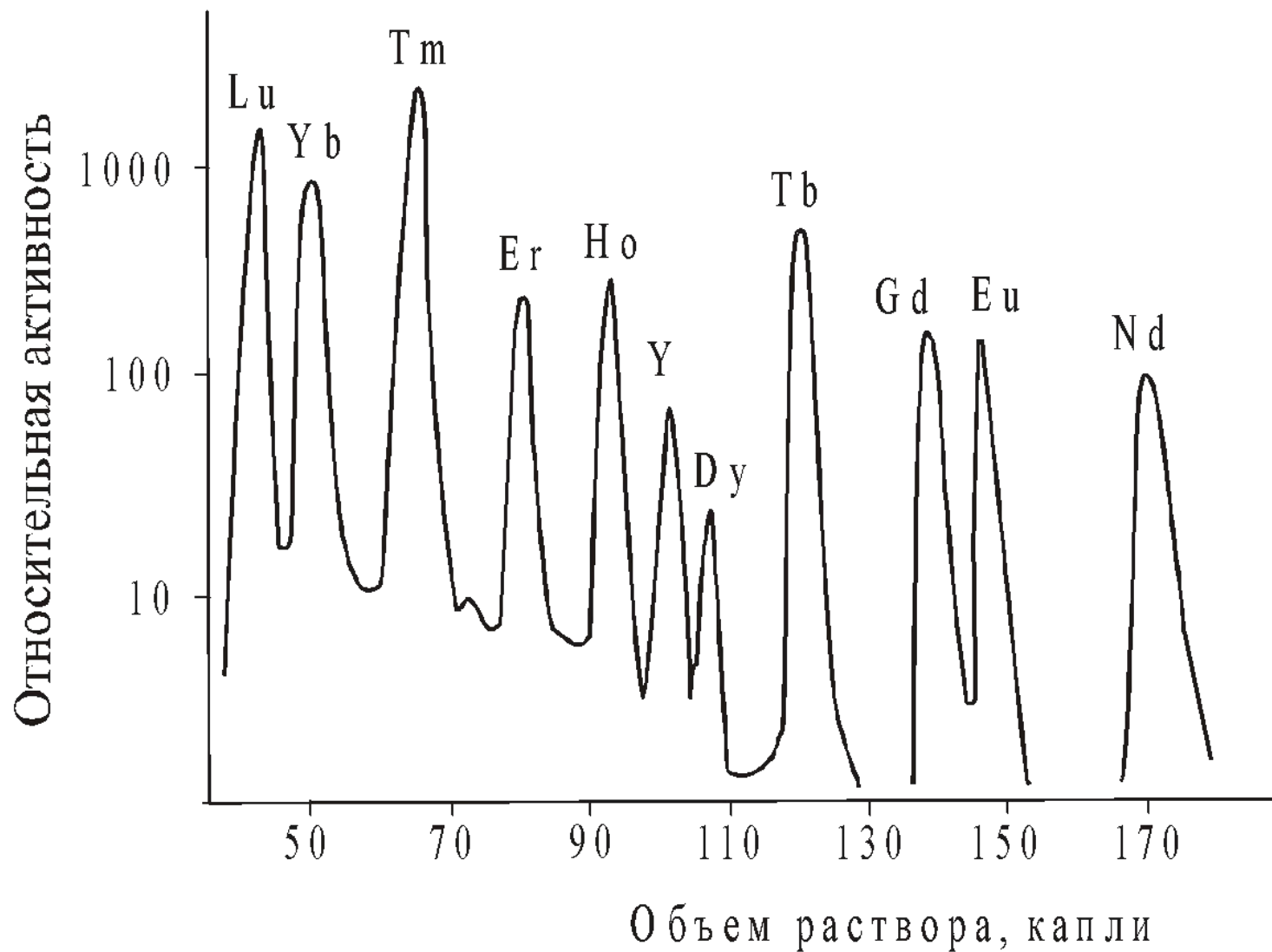


Рис. 1.7. Разделение РЗЭ на катионите КУ-2

ИОННЫЙ ОБМЕН

Для этого применяют **ЦИТРАТ, АЦЕТАТ И ЛАКТАТ АММОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТИОНИТА КУ-2**. Коэффициенты разделения для двух последних комплексообразователей достаточно велики.

Таким образом, можно сделать **ВЫВОД**, что **ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ИЛИ РАЗРУШЕНИЯ КАТИОННЫХ ИЛИ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦЕЛЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИСХОДНОМ РАСТВОРЕ ИЛИ В ЭЛЮИРУЮЩЕМ РАСТВОРЕ ПОЗВОЛЯЕТ РЕШИТЬ ПРАКТИЧЕСКИ ВСЕ ЗАДАЧИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИОННОГО ОБМЕНА: ПОЛНОСТЬЮ ИЛИ СЕЛЕКТИВНО ВЫДЕЛИТЬ НА СМОЛЕ КОМПОНЕНТЫ, ПОЛНОСТЬЮ ИЛИ СЕЛЕКТИВНО ПРОВЕСТИ ИХ ДЕСОРБЦИЮ.**

2.4. Разделение и выделение элементов с использованием ионного обмена

Разделение элементов с помощью ионного обмена можно осуществлять разными способами.

Чаще всего **ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИМЕНЯЮТ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ ИОНОВ, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ ПО ВЕЛИЧИНЕ ЗАРЯДОВ ИЛИ ПО СОРБИРУЕМОСТИ ОПРЕДЕЛЕННЫХ ТИПОВ ИОНОВ.** При этом можно производить **ГРУППОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ** или **ВЫДЕЛЯТЬ ОТДЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИЗ СЛОЖНОЙ СМЕСИ ИОНОВ.** Для этого **НЕОБХОДИМО ПРИМЕНЯТЬ СЕЛЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ.**

РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ С РАЗНОЙ ВЕЛИЧИНОЙ ЗАРЯДОВ ОСНОВАНО НА ТОМ, ЧТО МНОГОЗАРЯДНЫЕ ИОНЫ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ И УМЕРЕННО КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОГЛОЩАЮТСЯ НАМНОГО ПРОЧНЕЕ, ЧЕМ ИОНЫ С МЕНЬШЕЙ ВЕЛИЧИНОЙ ЗАРЯДА.

Следовательно, **РАЗДЕЛЕНИЕ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВОЗМОЖНО С ПОМОЩЬЮ ПРОСТОГО ИОННОГО ОБМЕНА.** Так, **ЕСЛИ НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ ТИПА КУ-2 ИЛИ ДАУЭКС-50 ПОГЛОТИТЬ СМЕСЬ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,** то при элюировании разбавленными растворами хлорной или соляной кислоты в первую очередь будут вымываться ионы щелочных металлов. ⁶⁵

ИОННЫЙ ОБМЕН

В более сложных случаях, когда необходимо разделять близкие по свойствам элементы, коэффициенты разделения которых близки к единице, чаще всего используют **МЕТОД КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**. В этом случае весьма существенными становятся **ДАННЫЕ О СОСТАВЕ, УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ И КОНСТАНТАХ НЕСТОЙКОСТИ РАЗЛИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ РАЗДЕЛЯЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**.

В ПЕРВОМ ВАРИАНТЕ все **РАЗДЕЛЯЕМЫЕ ИОНЫ СНАЧАЛА ПОГЛОЩАЮТСЯ НА СМОЛЕ**. Затем **ПРОИЗВОДЯТ ИХ РАЗДЕЛЕНИЕ**, пропуская через колонку со смолой раствор комплексообразователя, который раздвигает первоначально образовавшиеся близко расположенные зоны и последовательно вымывает их. При этом **ПОДБИРАЮТ УСЛОВИЯ, НАИБОЛЕЕ БЛАГОПРИЯТНЫЕ ДЛЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ** (рН, температура, концентрация, скорость пропускания раствора и т.п.). Все **ИОНЫ ВЫМЫВАЮТСЯ В строго ОПРЕДЕЛЕННОМ ПОРЯДКЕ**, который **ЗАДАЕТСЯ СООТНОШЕНИЕМ ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ ДАННОГО ИОНА СО СМОЛОЙ С ПРОЧНОСТЬЮ ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ФИЛЬТРАТЕ КОМПЛЕКСОВ**. **ПЕРВЫМИ ВЫМЫВАЮТСЯ ТЕ ИОНЫ, КОТОРЫЕ ОБРАЗУЮТ НАИБОЛЕЕ ПРОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И СЛАБЕЕ ВСЕГО УДЕРЖИВАЮТСЯ СМОЛОЙ**.

ВО **ВТОРОМ** **ВАРИАНТЕ** **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬ** **ДОБАВЛЯЮТ** **К** **РАСТВОРУ,** **СОДЕРЖАЩЕМУ** **СМЕСЬ** **РАЗДЕЛЯЕМЫХ** **ЭЛЕМЕНТОВ,** **И** **В** **ЭТОМ** **РАСТВОРЕ** **СОЗДАЮТ** **УСЛОВИЯ,** **БЛАГОПРИЯТСТВУЮЩИЕ** **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ.** Затем **ПРОИЗВОДЯТ** **СОРБЦИЮ** **ЭТОЙ** **СМЕСИ** **КОМПЛЕКСОВ** **НА** **СООТВЕТСТВУЮЩЕМ** **ИОНИТЕ,** например на анионите, если, были получены анионные комплексы. При этом **ЛУЧШЕ** всего **СОРБИРУЮТСЯ** **НАИБОЛЕЕ** **ПРОЧНЫЕ** **КОМПЛЕКСЫ,** **КОТОРЫЕ** **ИМЕЮТ** **НАИБОЛЬШЕЕ** **СРОДСТВО** **К** **СМОЛЕ.**

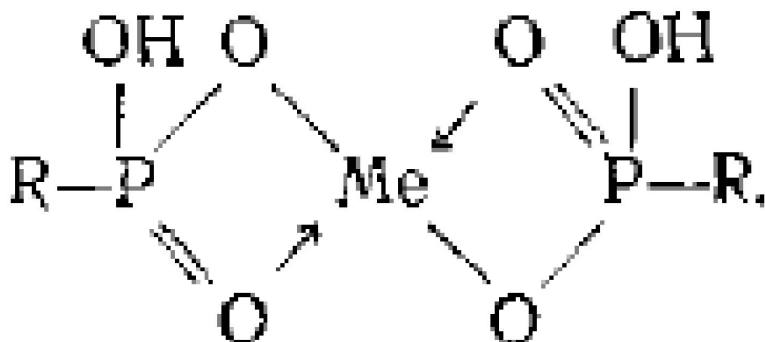
Чем **БОЛЬШЕ** **РАЗНОСТЬ** **КОНСТАНТ** **НЕСТОЙКОСТИ** **ИСПОЛЬЗОВАННЫХ** **ДЛЯ** **РАЗДЕЛЕНИЯ** **КОМПЛЕКСОВ,** тем **БОЛЕЕ** **ПОЛНОЕ** **И** **ЭФФЕКТИВНОЕ** **РАЗДЕЛЕНИЕ** **ДОСТИГАЕТСЯ** **В** **ОБОИХ** **ВАРИАНТАХ.**

Знание констант устойчивости различного вида комплексов очень полезно также при выборе сорбентов, селективно поглощающих определенные ионы. Известно, что во многих случаях сорбированные ионы образуют комплексное соединение со структурными элементами смолы. **ЧЕМ** **БОЛЕЕ** **ПРОЧНЫЕ** **КОМПЛЕКСЫ** **ОБРАЗУЮТСЯ** **В** **ФАЗЕ** **СМОЛЫ,** **ТЕМ** **БОЛЬШЕЙ** **ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬЮ** **В** **ОТНОШЕНИИ** **ДАННОГО** **ИОНА** **БУДЕТ** **ОБЛАДАТЬ** **СМОЛА.**

ИОННЫЙ ОБМЕН

В литературе имеется немного работ, посвященных изучению прочности комплексов с функциональными группами смолы. ПОЭТОМУ НА ПРАКТИКЕ ПРИ ВЫБОРЕ СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ПОЛЬЗУЮТСЯ ДАННЫМИ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ АНАЛОГИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ФАЗЕ СМОЛЫ ОБЪЯСНЯЕТ, например, ВЫСОКУЮ СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАРБОКСИЛЬНЫХ И ФОСФАТНЫХ КАТИОНИТОВ ДЛЯ некоторых КАТИОНОВ. Установлен следующий ПОРЯДОК СЕЛЕКТИВНОСТИ ФОСФОРНОКИСЛЫХ СМОЛ ДЛЯ КАТИОНОВ: $\text{Th}^{4+} > \text{U}^{4+} > \text{UO}_2^{2+} \sim \text{Fe}^{3+} > \text{PЗЗ} > \text{H}^+ > \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+$ т.е. НАИБОЛЬШУЮ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ЭТИ СМОЛЫ ПРОЯВЛЯЮТ К ТОРИЮ И УРАНУ. Показано, что УРАН И БОЛЬШИНСТВО ТРЕХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ ОБРАЗУЮТ КОВАЛЕНТНЫЕ СВЯЗИ С ФОСФОРНОКИСЛЫМИ ГРУППАМИ СМОЛ. Вероятно, в этом случае образуются КОМПЛЕКСЫ ТИПА:



ИОННЫЙ ОБМЕН

Можно предполагать, что **ФОСФАТНЫЕ СМОЛЫ БУДУТ ИЗБИРАТЕЛЬНО ПОГЛОЩАТЬ ТАКЖЕ ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (ТУЭ)**. Установлено, что **ПРОЧНОСТЬ ФОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ АКТИНОИДОВ ОТ АМЕРИЦИЯ ДО ФЕРМИЯ ПРЕВЫШАЕТ ПРОЧНОСТЬ ДРУГИХ КОМПЛЕКСОВ ЭТИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ОДНОЗАРЯДНЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АДДЕНДАМИ И СРАВНИМА С ПРОЧНОСТЬЮ КОМПЛЕКСОВ СО СЛАБЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ АДДЕНДАМИ.**

Различные **ИОНЫ ОБРАЗУЮТ ПРОЧНЫЕ ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ. СМОЛЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ НА ОСНОВЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБЛАДАЮТ ВЫСОКОЙ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬЮ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.** Поведение хелатных ионитов сходно с поведением обычных хелатных соединений. В частности, **ОБРАЗОВАНИЕ ХЕЛАТОВ В ФАЗЕ ИОНИТА СИЛЬНО ЗАВИСИТ ОТ pH и ПОГЛОЩЕНИЕ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ С РОСТОМ pH РАСТВОРА.**

АНИОНИТЫ также **ОБЛАДАЮТ СПОСОБНОСТЬЮ КООРДИНАЦИОННО СВЯЗЫВАТЬ** некоторые **КАТИОНЫ, ИМЕЮЩИЕ ТЕНДЕНЦИЮ К ОБРАЗОВАНИЮ АМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ.**

Процессы разделения элементов с помощью ионного обмена играют важную роль в химии актиноидных элементов.

ИОННЫЙ ОБМЕН

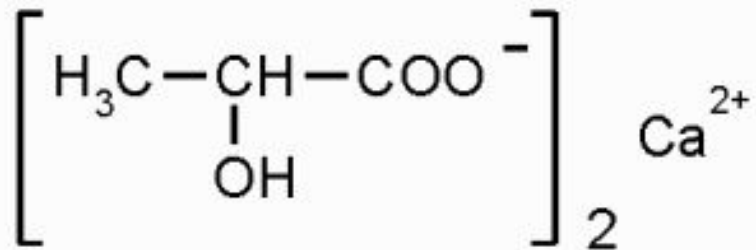
ИОННЫЙ ОБМЕН ПОСЛУЖИЛ КЛЮЧОМ К ОТКРЫТИЮ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ АМЕРИЦИЯ ДО МЕНДЕЛЕЕВИЯ, так как **МОЖНО** было **ЗАРАНЕЕ** **ПРЕДСКАЗАТЬ** **ПОРЯДОК** **ВЫМЫВАНИЯ** И **ПРИБЛИЗИТЕЛЬНОЕ** **ПОЛОЖЕНИЕ** **ПИКОВ** **НЕОТКРЫТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ** **СО** **ЗНАЧИТЕЛЬНОЙ** **ТОЧНОСТЬЮ**. Эти предсказания основывались на аналогиях с редкоземельными элементами, поведение которых при ионообменных разделениях было уже в достаточной степени известно.

Ионный обмен, являющийся методом чрезвычайно избирательным, в случае необходимости можно применить к любому малому количеству вещества, вплоть до нескольких атомов, причем **ВЕСЬ ИНТЕРЕСУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ** **МОЖНО** **СОБРАТЬ** **В** **ОЧЕНЬ** **МАЛЕНЬКОМ** **ОБЪЕМЕ** **ФИЛЬТРАТА**, **НАПРИМЕР** **В** **ОДНОЙ** **КАПЛЕ**. Метод ионного обмена позволяет достигать большой степени концентрирования разделяемых элементов.

Как **РЗЭ**, так и **АКТИНОИДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ** во всех валентных формах **СПОСОБНЫ** **СОРБИРОВАТЬСЯ** **КАТИОНИТАМИ** **ТИПА** **КУ-2** **ИЛИ** **ДАУЭКС-50**. Поскольку **ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ** **СОРБЦИИ** **ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ** **НА** **ЭТИХ** **КАТИОНИТАХ** **ОЧЕНЬ** **МАЛА**, то **СМЕСЬ** **СОРБИРОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ** **РАЗДЕЛЯЮТ** **ПУТЕМ** **ВЫМЫВАНИЯ** **ИХ** **РАЗЛИЧНЫМИ** **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯМИ**.⁷⁰

ИОННЫЙ ОБМЕН

ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНОИДОВ НАБЛЮДАЕТСЯ ПОРЯДОК ВЫМЫВАНИЯ С КАТИОНИТОВ, ОБРАТНЫЙ ИХ ПОРЯДКОВОМУ НОМЕРУ ЭЛЕМЕНТА. ДЛЯ ВЫМЫВАНИЯ можно использовать РАСТВОРЫ ХЛОРИДОВ, НИТРАТОВ ИЛИ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, но особенно хорошие результаты разделения получаются ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ АДДЕНДОВ, таких, как ЦИТРАТ, ЛАКТАТ



ГЛИКОЛЯТ, ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТ и т.п. Было показано, что ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ некоторых из этих комплексообразователей (например, ЛАКТАТА или ЭДТА) значительное УЛУЧШЕНИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ДОСТИГАЕТСЯ ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ.

Типичная КАРТИНА ЭЛЮИРОВАНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНОИДОВ СО СМОЛЫ ДАУЭКС-50 С ПОМОЩЬЮ α -ОКСИИЗОБУТИРАТА АММОНИЯ приведена на рис. 1.8.

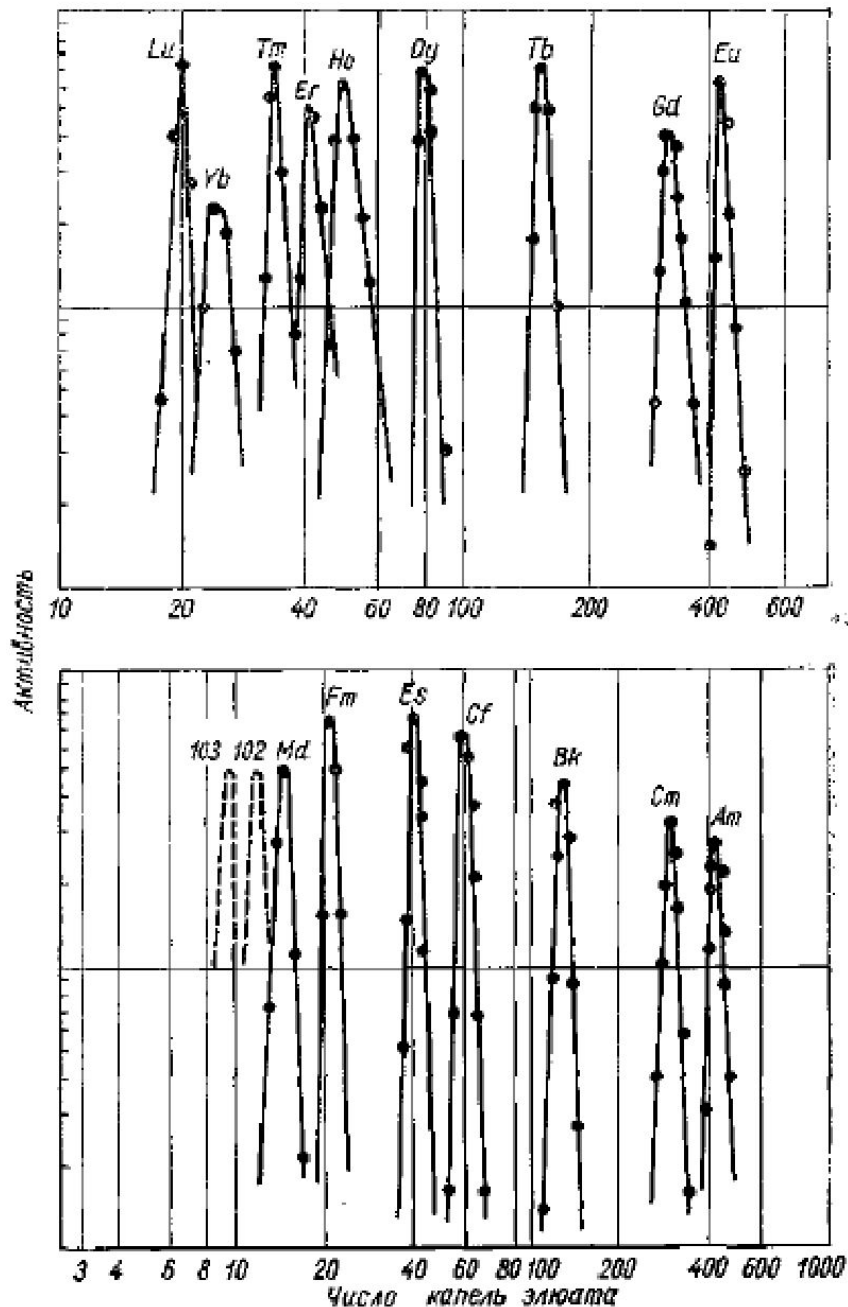


Рис. 1.8. Положение пиков на кривых вымывания трехвалентных ионов лантаноидов при использовании ионообменной смолы дауэкс-50 и α -оксибутирата аммония в качестве элюента. Положения пиков, предсказанные для элементов 102 и 103, показаны пунктиром

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭТИХ ЭЛЕМЕНТОВ возможно и **С ПОМОЩЬЮ АНИОНИТОВ**. При этом **СОРБЦИЯ НА АНИОНИТАХ ПРОИЗВОДИТСЯ В ВИДЕ ТЕХ КОМПЛЕКСОВ, КОТОРЫЕ СЛУЖАТ ДЛЯ ДЕСОРБЦИИ С КАТИОНИТОВ**.

Проведены **СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА АНИОНИТАХ**. Показана **ВОЗМОЖНОСТЬ ПРЕДСКАЗЫВАТЬ ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ТРУДНОРАЗДЕЛЯЕМЫХ СМЕСЕЙ**.

Широкое распространение в аналитической химии, а также для других практических целей получили методы анионообменной сорбции радиоэлементов в виде нитратных и хлоридных анионных комплексов. В табл. 4.6 и 4.7 приведены коэффициенты распределения различных элементов из азотнокислых и солянокислых растворов. Из таблиц видно, что в указанных условиях **ОЧЕНЬ ВЫСОКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ОЧИСТКИ ($>10^3$) ИМЕЮТ ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КАК В АЗОТНОКИСЛЫХ, ТАК И В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ**. Однако **ПОГЛОЩЕНИЕ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ХАРАКТЕРИЗУЕТСЯ БОЛЬШЕЙ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬЮ, ЧЕМ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ**.

ИОННЫЙ ОБМЕН

Таблица 1.6. Коэффициенты распределения элементов на анионитах в растворах HNO_3 при 20-25 °С

Элемент (или изотоп)	Концентрация HNO_3 , М	Анионит	α
Pu^{4+}	8	Дауэкс 1×10	$9 \cdot 10^3$
	7,5	Дауэкс 1×4	$6 \cdot 10^3$
U^{6+}	7,0	Дауэкс 2×8	8
	7,2	Дауэкс 2×4	7,8
Np^{4+}	8	Дауэкс 1×10	11
	8	Дауэкс 1×10	$5 \cdot 10^3$
Th	7	Дауэкс 2×8	150
	8	Дауэкс 1×10	600
Pa^{5+}	8	Дауэкс 1×10	70
	7	Дауэкс 2×8	10,0
Zr	7	Дауэкс 2×8	0,9
	8	Дауэкс 1×10	3
^{93}Zr	11	Деацидит FF	17
	7	Деацидит FF	2
$^{93}\text{Zr}+^{95}\text{Nb}$	7	Деацидит FF	24
^{95}Nb	11	Деацидит FF	30

Элемент (или изотоп)	Концентрация HNO_3 , М	Аннионит	α
	7	Деацидит FF	2
Ru	7	Дауэкс 2×8	10
	8	Дауэкс 1×10	3
^{106}Ru	11	Деацндит FF	8
	7	Деацндит FF	12
^{144}Ce	11	Деацндит FF	3
	7	Деацндит FF	4
Au^{3+}	8	Дауэкс 1×10	700
Pd^{2+}	8	Дауэкс 1×10	15
Fe^{3+}	8	Дауэкс 1×10	12
Bi^{3+}	8	Дауэкс 1×10	10
Re^{7+}	8	Дауэкс 1×10	3
Hg^{2+}	8	Дауэкс 1×10	7
РЗЭ	8	Дауэкс 1×10	1-5

Примечание. Слабо сорбируются Mo^{6+} , Rh^{3+} , Hf^{4+} , Pt^{4+} , Pb^{2+} , Nd^{3+} .
Остальные элементы не сорбируются

ИОННЫЙ ОБМЕН

Таблица 1.7. Коэффициенты распределения элементов в концентрированных растворах HCl на анионитах при 20-25 °С

Элемент	Концентрация HCl, М	Анионит	α
Pu ⁴⁺	12	Дауэкс 2×8	7·10 ³
	12	Дауэкс 2×4	8·10 ³
	8	Дауэкс 2×4	1,4·10 ³
U ⁶⁺	10	Дауэкс 2×8	500
	12	Дауэкс 2×8	800
	12	Дауэкс 1(2)	1·10 ³
U ⁴⁺	12	Дауэкс 1(2)	~ 10 ³
Np ⁴⁺	12	Дауэкс 2×8	2,5·10 ³
Zr ⁴⁺	12	Дауэкс 2×8	37
	12	Дауэкс 2×8	10
	12	Дауэкс 1(2)	~100
Pa ⁵⁺	10	Дауэкс 2×8	200
Nb ⁵⁺	10	Дауэкс 2×8	200
	12	Дауэкс 2×8	8·10 ³
Mo ⁶⁺	10-12	Дауэкс 1(2)	85-100
Ru ⁴⁺	10-12	Дауэкс 1(2)	20-25

Элемент	Концентрация НСI, М	Анионит	α
Fe^{3+}	9	Дауэкс 1×4	$6 \cdot 10^3$
	12	Дауэкс 1(2)	$4 \cdot 10^4$
Fe^{2+}	12	Дауэкс 1(2)	<10
Cr^{3+}	12	Дауэкс 1(2)	10
Co^{2+}	12	Дауэкс 1(2)	20
Cu^{2+}	12	Дауэкс 1(2)	10
Zn^{2+}	12	Дауэкс 1(2)	20
Gd^{3+}	12	Дауэкс 1(2)	$4 \cdot 10^4$
Ge^{4+}	12	Дауэкс 1(2)	100
As^{3+}	12	Дауэкс 1(2)	10
Tc^{7+}	12	Дауэкс 1(2)	~100
Rh^{4+}	12	Дауэкс 1(2)	>1
Pd^{2+}	12	Дауэкс 1(2)	~20
Cd^{2+}	12	Дауэкс 1(2)	~10
In^{3+}	12	Дауэкс 1(2)	~1
Sn^{4+}	12	Дауэкс 1(2)	~ 10^3
Sn^{2+}	12	Дауэкс 1(2)	~10

Элемент	Концентрация НСI, М	Анионит	α
Sb^{5+}	12	Дауэкс 1(2)	$>10^5$
Sb^{3+}	12	Дауэкс 1(2)	~ 10
Te^{4+}	12	Дауэкс 1(2)	>1
Hf^{4+}	12	Дауэкс 1(2)	$\sim 10^3$
Ta^{5+}	12	Дауэкс 1(2)	$>10^2$
Re^{7+}	12	Дауэкс 1(2)	~ 1
W^{6+}	12	Дауэкс 1(2)	>10
Os	12	Дауэкс 1(2)	>100
Pt^{4+}	12	Дауэкс 1(2)	~ 10
Au^{3+}	12	Дауэкс 1(2)	$>10^3$
Hg^{2+}	12	Дауэкс 1(2)	>10
Tl^{3+}	12	Дауэкс 1(2)	>100
Bi^{3+}	12	Дауэкс 1(2)	>1
V^{4+}	12	Дауэкс 1(2)	$\sim 10^3$

Примечание. Не сорбируются и слабо сорбируются Li, Na, K, Rb, Sr, Cs, Mg, Ba, Ra, Al, Be, Fr, Sc, Ac, $\Sigma PЗЭ^{3+}$, Y, Mn^{2+} , Ni и Th.

Это связано с тем, что **ОБРАЗОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СВОЙСТВЕННО БОЛЬШЕМУ ЧИСЛУ ЭЛЕМЕНТОВ, ЧЕМ ОБРАЗОВАНИЕ НИТРАТНЫХ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ.**

Сорбция нитратных комплексов нептуния и плутония более детально будет рассмотрена при описании технологического использования анионообменных смол.

Из солянокислых растворов **Pu^{4+} НАЧИНАЕТ СОРБИРОВАТЬСЯ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИИ HCl ВЫШЕ 2,5 М. МАКСИМАЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТИГАЕТ В 12 М РАСТВОРЕ HCl .**

Th^{4+} НЕ СОРБИРУЕТСЯ НА АНИОНИТАХ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ любой концентрации. **НА ЭТОМ СВОЙСТВЕ ОСНОВАНО РАЗДЕЛЕНИЕ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ ПЛУТОНИЯ И ТОРИЯ. Pu^{3+} ТАКЖЕ НЕ СОРБИРУЕТСЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ. Np^{4+} И Np^{5+} СОРБИРУЕТСЯ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИИ HCl ВЫШЕ 4 М. ШЕСТИВАЛЕНТНЫЕ УРАН, НЕПТУНИЙ И ПЛУТОНИЙ ХОРОШО СОРБИРУЮТСЯ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЫШЕ 6М и легко ДЕСОРБИРУЮТСЯ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИИ HCl НИЖЕ 3М.**

2.5. Использование ионного обмена в технологии переработки ядерного горючего

Одной из основных проблем атомной промышленности является **ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ РУД**, а также **РАЗДЕЛЕНИЕ УРАНА, ПЛУТОНИЯ И НЕПТУНИЯ** и **ОЧИСТКА ИХ ОТ ОСКОЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**. В последние годы в решении этой проблемы **ВСЕ БОЛЬШАЯ РОЛЬ ОТВОДИТСЯ ИОНООБМЕННЫМ ПРОЦЕССАМ**.

Предложена технологическая схема обработки урановых руд, основанная на ионообменном извлечении урана непосредственно из пульпы.

ИОНООБМЕННЫЙ ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА из сернокислотных растворов после выщелачивания **ОСНОВАН НА СПОСОБНОСТИ СУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНА СОРБИРОВАТЬСЯ АНИОНООБМЕННОЙ СМОЛОЙ**. Установлено, что **УРАН СОРБИРУЕТСЯ** главным образом **В ВИДЕ ТРИСУЛЬФАТНОГО КОМПЛЕКСА $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$** и в небольшой степени **В ВИДЕ ДИСУЛЬФАТНОГО $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$** и других комплексов.

Процесс извлечения урана состоит **ИЗ ТРЕХ ОСНОВНЫХ ОПЕРАЦИЙ**.

ИОННЫЙ ОБМЕН

РАСТВОРЫ, содержащие 0,5-1,0 г/л U_3O_8 и 10-20 г/л сульфата при $pH = 1,0 \div 1,5$, **ПОСТУПАЮТ НА АНИОНИТ**, где **ПРОИСХОДИТ СОРБЦИЯ АНИОННЫХ СУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛ-ИОНА**. **ЕМКОСТЬ СМОЛЫ В ОТНОШЕНИИ УРАНА ВОЗРАСТАЕТ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ЗНАЧЕНИЯ pH РАСТВОРА**, поступающего в колонку.

ВТОРОЙ ОПЕРАЦИЕЙ является отмывка (элюирование) урана из смолы подкисленным раствором хлорида или нитрата аммония. Промывной раствор имеет примерный состав 0,9 М NH_4NO_3 и 0,1 М HNO_3 .

НА ТРЕТЬЕМ ЭТАПЕ уран осаждают из элюата путем его нейтрализации. Осадок, содержащий уран, отфильтровывают, а фильтрат снова используют в качестве элюента после доведения его до необходимого значения pH и концентрации хлорида или нитрата.

Для завода, перерабатывающего 540 т руды в сутки с содержанием урана 0,3 % (в пересчете на U_3O_8), минимальное время цикла равно 2-3 ч.

Описан **ИОНООБМЕННЫЙ ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ УРАНА ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СВОБОДНЫЙ КАРБОНАТ НАТРИЯ**.

ИОННЫЙ ОБМЕН

В таких растворах УРАН НАХОДИТСЯ В ВИДЕ АНИОННЫХ КАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, КОТОРЫЕ так же как и сульфатные комплексы, АДСОРБИРУЮТСЯ АНИОНИТОМ.

Для исследования применяли СИЛЬНООСНОВНУЮ СМОЛУ АМБЕРЛИТ IRA-400. Было установлено, ЧТО ПОГЛОЩЕНИЕ УРАНА СМОЛОЙ ЗАВИСИТ ОТ СОСТАВА РАСТВОРА. Большой ИЗБЫТОК КАРБОНАТ-ИОНОВ ПРИВОДИТ К УМЕНЬШЕНИЮ КОЛИЧЕСТВА ПОГЛОЩЕННОГО СМОЛОЙ УРАНА, так как КАРБОНАТ-ИОНЫ ЯВЛЯЮТСЯ КОНКУРИРУЮЩИМИ ИОНАМИ ПРИ СОБЦЦИИ И НА АНИОНИТЕ.

ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ слоя СМОЛЫ ИСПОЛЬЗОВАЛИ 0,1 М РАСТВОР НИТРАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩИЙ КАРБОНАТ НАТРИЯ; концентрация урана в растворе после вымывания из колонки была примерно 25 г/л. Установлено, что ПРИ СОБЦЦИИ УРАНА ИЗ 5 %-НОГО РАСТВОРА Na_2CO_3 ОДНОВРЕМЕННО С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ УРАНА ПРОИСХОДИТ ОЧИСТКА ЕГО ОТ таких часто встречающихся в щелоках ионов, как ВАНАДАТ, ФОСФАТ, АЛЮМИНАТ и др., так как эти ИОНЫ мало адсорбируются смолой.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА из нитратного раствора элюата МОЖНО ОСУЩЕСТВЛЯТЬ ЭКСТРАГИРОВАНИЕМ УРАНИЛНИТРАТА.

ИОННЫЙ ОБМЕН

При этом достигается **ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА**; применяемый **ДЛЯ ЭЛЮИРОВАНИЯ НИТРАТ НАТРИЯ ИГРАЕТ РОЛЬ ВЫСАЛИВАЮЩЕГО АГЕНТА В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕМ**, а **ВОДНЫЙ РАСТВОР ПОСЛЕ ЭКСТРАКЦИИ МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ ДЛЯ ПОВТОРНОГО ВЫМЫВАНИЯ ИЗ КОЛОНКИ НОВЫХ ПОРЦИЙ АДСОРБИРОВАННОГО УРАНА**.

Ионный обмен можно применять **ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРОТАКТИНИЯ-231 ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНОВЫХ РУД**. Извлечение протактиния возможно как **С ПОМОЩЬЮ ФОСФАТНЫХ КАТИОНИТОВ ТИПА РФ, ВФ ИЛИ СФ**, так и **НА АНИОНИТАХ ТИПА ДЕАЦИДИТ FF В ВИДЕ АНИОННЫХ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ**.

ПРИ ОБРАБОТКЕ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ГОРЮЧЕГО ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ чаще всего **ИСПОЛЬЗУЮТ В КОМБИНАЦИИ С** другими, например **ЭКСТРАКЦИОННЫМИ, ПРОЦЕССАМИ**. Как правило, **ИОННЫЙ ОБМЕН ПРИМЕНЯЮТ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОКОНЧАТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ПЛУТОНИЯ ПОСЛЕ ОТДЕЛЕНИЯ ЕГО ОТ ОСНОВНОЙ МАССЫ УРАНА И ОСКОЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**.

ИОННЫЙ ОБМЕН

В одной из схем РАСТВОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ примерно ОДИНАКОВЫЕ (по 0,5 г/л) КОЛИЧЕСТВА U^{6+} И Pu^{3+} В 0,25 М HNO_3 , ПРОПУСКАЮТ со скоростью 30 мл/(мин·см²) ЧЕРЕЗ КОЛОНКУ С СУЛЬФОКАТИОНИТОМ ДАУЭКС-50 В H^+ -ФОРМЕ. Для удержания плутония в трехвалентном состоянии к раствору добавляют гидроксилламин в таком количестве, чтобы концентрация его составляла 0,025 М. При этом ПОЛНОСТЬЮ СОРБИРУЮТСЯ УРАН, ПЛУТОНИЙ, ОСКОЛОЧНЫЕ ЦИРКОНИЙ И НИОБИЙ, А ТАКЖЕ 40 % РУТЕНИЯ. Затем КОЛОНКУ ПРОМЫВАЮТ примерно 12 колоночными объемами 0,5 М H_2SO_4 со скоростью 5 МЛ/(мин·см²). На этой стадии ВЫМЫВАЕТСЯ БОЛЬШАЯ ЧАСТЬ СОРБИРОВАННОГО УРАНА и примерно 90 % $^{95}ZR + ^{95}NB$. Затем ВЫМЫВАЮТ Pu^{3+} раствором 5,7 М HNO_3 (содержащим 0,3 М СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ) со скоростью 0,5 мл/(мин·см²). При этом ВМЕСТЕ С ПЛУТОНИЕМ ВЫМЫВАЕТСЯ ЗНАЧИТЕЛЬНОЕ КОЛИЧЕСТВО СОРБИРОВАННОГО РУТЕНИЯ. Общий КОЭФФИЦИЕНТ ОЧИСТКИ ОТ РУТЕНИЯ-106 составляет примерно 2-3.

ЦИРКОНИЙ И НИОБИЙ вымываются с плутонием лишь в небольшой степени, и ОСТАЮЩАЯСЯ ПОСЛЕ КАЖДОГО ЦИКЛА ЧАСТЬ ЭТИХ ЭЛЕМЕНТОВ НАКАПЛИВАЕТСЯ В ФАЗЕ СМОЛЫ.

После проведения нескольких циклов **ЦИРКОНИЙ И НИОБИЙ УДАЛЯЮТ ИЗ СМОЛЫ ПРОПУСКАНИЕМ** пяти колоночных объемов **0,5 М РАСТВОРА ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ** при скорости не выше **0,2 мл/(мин·см²)**. **КОНЦЕНТРАЦИЯ ПЛУТОНИЯ В КОНЕЧНОМ РАСТВОРЕ** достигает примерно **50-60 Г/Л**, а **СОДЕРЖАНИЕ УРАНА** составляет **0,001 Г НА 1 Г ПЛУТОНИЯ**.

Предложен возможный вариант этой схемы, предусматривающий **ЭЛЮИРОВАНИЕ ПЛУТОНИЯ** с помощью **3,25 М РАСТВОРА ЛАКТАТА АММОНИЯ** при **pH=5,3**. **ДЕСОРБЦИЯ УРАНА** в этом варианте производится **СМЕСЬЮ 0,085 М СУЛЬФАТА АММОНИЯ И 0,015 М СУЛЬФАМАТА АММОНИЯ**.

Изучено **РАЗДЕЛЕНИЕ УРАНА, НЕПТУНИЯ И ПЛУТОНИЯ С ПОМОЩЬЮ КАТИОНИТОВ**. Предложено **РАЗДЕЛЕНИЕ ЭТИХ ЭЛЕМЕНТОВ** и **ОЧИСТКА ИХ ОТ ОСКОЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПУТЕМ СОРБЦИИ U⁶⁺, Np⁵⁺ И Pu⁴⁺ НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ КУ-2 ИЗ 1 М РАСТВОРА HNO₃**. **ПРИ** дальнейшем **ПРОПУСКАНИИ ЧЕРЕЗ КОЛОНКУ ЧИСТОЙ 1 М HNO₃** ПРОИСХОДИТ **ВЫМЫВАНИЕ НЕПТУНИЯ. УРАН И ОСНОВНАЯ МАССА ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ЭЛЮИРУЮТСЯ ЭТОЙ КИСЛОТОЙ** значительно **ПОЗДНЕЕ НЕПТУНИЯ. PU⁴⁺ ВЫМЫВАЕТСЯ В ПОСЛЕДНЮЮ ОЧЕРЕДЬ 3 М HNO₃**.

ИОННЫЙ ОБМЕН

Еще более эффективными, чем катионообменные методы, оказались **МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ПЛУТОНИЯ И НЕПТУНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ АНИОНИТОВ.** Наибольшее распространение получили **МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА СПОСОБНОСТИ ПЛУТОНИЯ И НЕПТУНИЯ ОБРАЗОВЫВАТЬ АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ С НИТРАТ-ИОНАМИ.**

Известно, что **В РАСТВОРАХ С** достаточно **ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ НИТРАТ-ИОНОВ** Pu^{4+} **ОБРАЗУЕТ ГЕКСАНИТРАТНЫЙ АНИОННЫЙ КОМПЛЕКС** $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$. Показано, что **ЭТОТ КОМПЛЕКС ОБЛАДАЕТ** очень **ВЫСОКИМ СРОДСТВОМ К СИЛЬНООСНОВНЫМ АНИОНИТАМ ТИПА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ.** Величина коэффициентов распределения плутония на таких смолах достигает значений порядка $5 \cdot 10^3$ в интервале 7-8 М HNO_3 . В этой области кислотности **КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОХОДЯТ ЧЕРЕЗ МАКСИМУМ. ПАДЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ** при меньшей концентрации HNO_3 **ОБУСЛОВЛЕНО ПОНИЖЕНИЕМ СОДЕРЖАНИЯ ГЕКСАНИТРАТНОГО КОМПЛЕКСА.** Этот комплекс начинает образовываться в растворах HNO_3 при концентрации выше 4М и в 7М растворе его доля составляет около 40 %.

При концентрации HNO_3 выше 8М **ПАДЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СВЯЗАНО** с тем, что **ГЕКСАНИТРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ПЕРЕХОДИТ В МАЛОДИССОЦИИРОВАННЫЕ ФОРМЫ $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^-$ И $[\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$** . В растворах с кислотностью выше 9 м ПЛУТОНИЙ ПОЧТИ ПОЛНОСТЬЮ СУЩЕСТВУЕТ В ВИДЕ ЭТИХ ФОРМ. Появление недиссоциированных кислотных форм гексанитратного комплекса и быстрый рост их концентрации вызывает **РЕЗКОЕ СНИЖЕНИЕ АКТИВНОСТИ СОБИРАЕМЫХ ФОРМ ЭТОГО КОМПЛЕКСА**, а следовательно, и **ПАДЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ**.

КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УМЕНЬШАЕТСЯ также с **ПОВЫШЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ**. Однако часто бывает выгодным вести процесс не при комнатной температуре, а при 60 °С, так как повышение температуры приводит к существенному увеличению скорости сорбции.

ДЕСОРБЦИЮ ПЛУТОНИЯ можно проводить или **ПУТЕМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Pu^{4+} ДО Pu^{3+} ГИДРОКСИЛАМИНОМ**, или **ПУТЕМ РАЗРУШЕНИЯ ГЕКСАНИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАЗБАВЛЕННОЙ HNO_3** . Последний способ нашел более широкое распространение благодаря простоте осуществления.

Использование гидроксиламина приводит к выделению газов во время восстановления и **ОБРАЗОВАНИЮ ГАЗОВЫХ ПРОБОК В СЛОЕ ИОНИТА.**

Предложены **ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ** проведения **ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ПЛУТОНИЯ НА АНИОНИТЕ ДАУЭКС 4×4 В НИТРАТНОЙ ФОРМЕ.**

РАСТВОР 7,2-7,5 М HNO_3 , содержащий **0,5 г/л ПЛУТОНИЯ**, **~20 г/л УРАНА И ОСКОЛОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**, **ПРОПУСКАЮТ ЧЕРЕЗ КОЛОНКУ АНИОНИТА ДАУЭКС 1×4 В НИТРАТНОЙ ФОРМЕ** при температуре 50-60 °С со скоростью не более 20 мл/(мин·см²). Затем **СМОЛУ ПРОМЫВАЮТ** примерно **20 колоночными ОБЪЕМАМИ** раствора **HNO_3** той же концентрации при той же скорости пропускания. **ДЕСОРБЦИЮ ПЛУТОНИЯ** производят раствором **0,35 М HNO_3** , пропускаемым со скоростью не выше 1,5 мл/(мин·см²) при 50-60 °С. Полученный таким образом раствор содержит до 63 г/л плутония и не более $4 \cdot 10^{-5}$ г/л урана. **КОЭФФИЦИЕНТ ОЧИСТКИ ОТ ОСКОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ДОСТИГАЕТ ВЕЛИЧИНЫ ПРИМЕРНО $6 \cdot 10^4$.**

Показано, что **ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПЛУТОНИЯ ПРОДУКТАМИ ДЕЛЕНИЯ (Zr + Nb)** значительно **УМЕНЬШАЕТСЯ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ В ПИТАЮЩИЙ РАСТВОР ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ (~2 г/л).**

ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ 10-20-кратной ОЧИСТКИ ОТ ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ МОЖНО ДОСТИЧЬ ПУТЕМ ФИЛЬТРОВАНИЯ РАСТВОРА ПЕРЕД СОРБЦИЕЙ НА АНИОНИТЕ ЧЕРЕЗ КОЛОНКУ С СИЛИКАГЕЛЕМ.

Такой метод успешно применяют на заводах по переработке облученного ядерного горючего в Уиндскейле и в Тромбее.

ПРИНЦИП этого **МЕТОДА**, разработанного для выделения плутония-239 из облученного урана, был **ИСПОЛЬЗОВАН ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ НЕПТУНИЯ-237 ИЗ ОБЛУЧЕННОГО УРАНА**, а также **ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ПЛУТОНИЯ-238 ИЗ ОБЛУЧЕННОГО НЕПТУНИЯ-237**. Эти **МЕТОДЫ ОСНОВАНЫ НА ТОМ, ЧТО Np^{4+} , КАК И Pu^{4+}** , в концентрированных нитратных растворах **ОБРАЗУЕТ ГЕКСАНИТРАТНЫЙ КОМПЛЕКС, КОТОРЫЙ СОРБИРУЕТСЯ АНИОНИТАМИ С ВЫСОКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ.**

На экстракционных заводах в Ханфорде работает **УСТАНОВКА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ НЕПТУНИЯ-237 НА АНИОНООБМЕННОЙ СМОЛЕ ДАУЭКС 21-К**. **СОРБЦИЯ НЕПТУНИЯ ПРОИЗВОДИТСЯ ИЗ 6 М РАСТВОРА HNO_3** . К раствору предварительно добавляют **СУЛЬФАМАТ ЖЕЛЕЗА ($Fe(SO_3NH_2)_2$) И ГИДРАЗИН (N_2H_4)**, которые **ВОССТАНАВЛИВАЮТ НЕПТУНИЙ ДО СОРБИРУЕМОЙ ФОРМЫ**, а **ПЛУТОНИЙ – ДО НЕСОРБИРУЕМОГО ТРЕХВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ.**

ИОННЫЙ ОБМЕН

ПОСЛЕ СОРБЦИИ НЕПТУНИЯ СМОЛУ ПРОМЫВАЮТ HNO_3 , СОДЕРЖАЩЕЙ СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА И ГИДРАЗИН, ЧТО ОБЕСПЕЧИВАЕТ ДОСТАТОЧНУЮ ПОЛНОТУ ОТДЕЛЕНИЯ ОТ ПЛУТОНИЯ. ОЧИСТКА НЕПТУНИЯ ОТ ОСКОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ДОСТИГАЕТСЯ ПРИ ВТОРОЙ ПРОМЫВКЕ КОЛОНКИ 8М РАСТВОРОМ HNO_3 С ДОБАВКОЙ ФТОРИДА НАТРИЯ при 70 °С. ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ФТОРИД-ИОНОВ СМОЛУ ПРОМЫВАЮТ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ HNO_3 при комнатной температуре, а затем ПРОИЗВОДЯТ ДЕСОРБЦИЮ НЕПТУНИЯ 0,3 М HNO_3 .

Этот же процесс с небольшими изменениями используют также на заводах в Саванна-Ривер. На этих же заводах производится облучение и переработка нептуния-237 с целью выделения плутония-238.

ПОСЛЕ РАСТВОРЕНИЯ ОБЛУЧЕННОГО ОКСИДА НЕПТУНИЯ в 10 М HNO_3 к раствору ДОБАВЛЯЮТ СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПЕРЕВЕДЕНИЯ НЕПТУНИЯ И ПЛУТОНИЯ В ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ. РАСТВОР НАГРЕВАЮТ ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ ИЗБЫТКА ВОССТАНОВИТЕЛЯ и ОКИСЛЕНИЯ Pu^{3+} ДО Pu^{4+} .

НА ПЕРВОЙ СТАДИИ переработки НЕПТУНИЙ И ПЛУТОНИЙ ОЧИЩАЮТ ОТ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ и других сопутствующих примесей ПРОМЫВАНИЕМ СМОЛЫ 8 М РАСТВОРОМ HNO_3 С ДОБАВКОЙ ФТОРИДА.

ИОННЫЙ ОБМЕН

НА ВТОРОЙ СТАДИИ производят РАЗДЕЛЕНИЕ НЕПТУНИЯ И ПЛУТОНИЯ. Сначала ВЫМЫВАЮТ ПЛУТОНИЙ 5,5 М HNO_3 , СОДЕРЖАЩЕЙ СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА И ГИДРАЗИН. Элюирование плутония происходит БЛАГОДАРЯ его ВОССТАНОВЛЕНИЮ ДО Pu^{3+} ; НЕПТУНИЙ ОСТАЕТСЯ при этом В ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОМ СОСТОЯНИИ И почти полностью УДЕРЖИВАЕТСЯ СМОЛОЙ. ПОСЛЕ УДАЛЕНИЯ всего ПЛУТОНИЯ НЕПТУНИЙ ВЫМЫВАЮТ РАЗБАВЛЕННОЙ КИСЛОТОЙ.

НА ТРЕТЬЕЙ СТАДИИ анионообменной сорбции ПРОИСХОДЯТ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ПЛУТОНИЯ.

Ионный обмен используют не только в основных процессах переработки ядерного горючего. Извлечение радиоактивных элементов с помощью ионообменников представляет большой интерес в связи с ПРОБЛЕМОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ.

Эта проблема имеет ДВА АСПЕКТА. С ОДНОЙ СТОРОНЫ, переработка отходов, содержащих радиоактивные осколочные элементы, необходима ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ИХ ЗАХОРОНЕНИЯ. С ДРУГОЙ СТОРОНЫ, переработка высокоактивных отходов дает ВОЗМОЖНОСТЬ ИЗВЛЕКАТЬ ИЗ НИХ И КОНЦЕНТРИРОВАТЬ ЦЕННЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ.

ИОННЫЙ ОБМЕН

ПЕРЕРАБОТКА ЯДЕРНОГО ГОРЮЧЕГО ПРИВОДИТ К ПОЛУЧЕНИЮ БОЛЬШОГО КОЛИЧЕСТВА ОТХОДОВ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ (ВЫСОКОАКТИВНЫЕ, СРЕДНЕАКТИВНЫЕ И НИЗКОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ). Эти ОТХОДЫ ПОСЛЕ специальной ОБРАБОТКИ ПОДЛЕЖАТ либо ЗАХОРОНЕНИЮ, либо СБРОСУ В ПОЧВЫ И ОТКРЫТЫЕ ВОДОЕМЫ.

Если захоронению подлежат отходы с высоким или средним уровнем активности, то необходимо выбирать такие места захоронения, возможность миграции из которых практически исключена. Поскольку одним из возможных способов миграции является ионный обмен, то **ИЗУЧЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД СТАНОВИТСЯ ВЕСЬМА АКТУАЛЬНЫМ.**

Показано, что **НАИБОЛЕЕ ПОДХОДЯЩЕЙ СРЕДОЙ для УДАЛЕНИЯ И ПОСТОЯННОГО ХРАНЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ЯВЛЯЮТСЯ СОЛЕВЫЕ ФОРМАЦИИ.** Эти **ФОРМАЦИИ ПРАКТИЧЕСКИ ВСЕГДА БЕЗВОДНЫ, ВОДОНЕПРОНИЦАЕМЫ** и **ИЗОЛИРОВАНЫ ОТ ВОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ, СЛУЖАЩИХ для ПОТРЕБЛЕНИЯ.** Это сводит **к МИНИМУМУ ВОЗМОЖНОСТЬ МИГРАЦИИ РАДИОИЗОТОПОВ ИЗ ЭТИХ ПОРОД.**

Возможно также **ЗАХОРОНЕНИЕ В НЕПРОНИЦАЕМЫХ ДЛЯ ВОДЫ СКАЛЬНЫХ ПОРОДАХ, НЕ СОПРИКАСАЮЩИХСЯ С РЫХЛЫМ ГРУНТОМ.**

В то же время многие **ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЫ, ПОРОДЫ И ПОЧВЫ ОБЛАДАЮТ ИОНООБМЕННОЙ И СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ.** Эту способность использовали для сорбции радиоизотопов из низкоактивных отходов, подлежащих сбросу в почву или открытые водоемы. К таким сбросам предъявляются очень жесткие требования в отношении допустимой нормы содержания в них радиоизотопов. Степень токсичности радиоактивных отходов определяется в первую очередь наличием биологически опасных радиоактивных изотопов, в частности стронция-90. Поэтому **НЕОБХОДИМАЯ СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ДОПУСТИМЫМИ САНИТАРНЫМИ НОРМАМИ НА СОДЕРЖАНИЕ В ВОДЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ.**