

Экспериментальное изучение осаждения цезия из многокомпонентных водных растворов тетрафторборатами натрия и аммония при комнатной температуре

К. В. Мартынов¹, А. М. Сафиулина¹, И. Г. Тананаев¹, А. М. Ковальский², А. Р. Котельников

¹Институт физической химии и электроники им. А.Н.Фрумкина РАН

²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

mark0s@mail.ru, факс: 8 (495) 335 2030, тел.: (495) 335 2030

Ключевые слова: тетрафторбораты, метод осаждения, степень и селективность извлечения, переработка облученного ядерного топлива

Ссылка: Мартынов, К. В., А. М. Сафиулина, И. Г. Тананаев, А. М. Ковальский, А. Р. Котельников (2011), Экспериментальное изучение осаждения цезия из многокомпонентных водных растворов тетрафторборатами натрия и аммония при комнатной температуре, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6073, doi:10.2205/2011NZ000203.

¹³⁷Cs – один из наиболее опасных и, в то же время, ценных изотопов радиохимического производства при переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ). Вследствие низкой концентрации цезия в растворах, его выделение обычно производят экстракционным методом. Однако в некоторых случаях, для концентрированных растворов может быть использован более простой и дешевый метод осаждения. Нами исследовано осаждение цезия из комплексных по катионному составу (Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Cs, La, Ce, Nd, Eu, Gd, Ho, Yb, Hf, W, Hg, Pb, Th, U) азотнокислых и карбонатно-щелочных водных растворов при 20°C тетрафторборатами натрия и аммония, основанное на их более высокой (на 1–1.5 порядка) растворимости в воде, чем растворимость тетрафторбората цезия. Предметом нашего исследования были степень и селективность осаждения цезия, а также характеристики получаемых осадков.

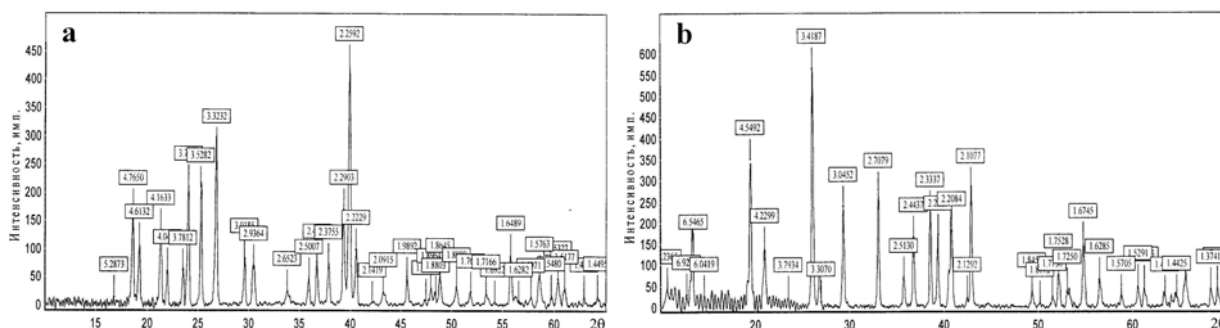


Рис. 1. Дифрактограммы CsBF₄ (a) и NaCs(BF₄)₂ (b). Дифрактометр Дрон-4, CuKα излучение (λ = 1.54018Å)

Кроме катионного состава исходные растворы для опытов отличались соотношением концентраций цезия и натрия, а также по pH среды (табл.1), регулируемой концентрациями азотной кислоты или соды в растворах. Тетрафторбораты натрия и аммония добавляли в виде твердых солей или насыщенных водных растворов. При добавлении тетрафторборатов происходило выпадение тяжелых стекловидных осадков. После их фильтрации и высушивания получались тонкокристаллические порошки белого цвета. Рентгенофазовый анализ порошков показал наличие во всех осадках тетрафторбората цезия CsBF₄ (CBF) (рис.1a), кристаллизующегося в орторомбической сингонии, пр. гр. Pnma (база данных порошковых рентгенограмм PCPDFWIN v.2.02, карточка 95828). Наиболее кристаллические однофазные осадки получались при добавлении к стартовым растворам NH₄BF₄. Добавление NaBF₄ приводило к появлению в осадках еще одной кристаллической фазы (рис.1b), аналога которой в базе данных порошковых рентгенограмм обнаружено не было. Для определения состава этой фазы осадки были изучены методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega II XMU с рентгеновским энергодисперсионным

спектрометром INCAx-sight. Неизвестная фаза оказалась двойной солью натрия и цезия с составом близким к идеальной стехиометрии: $\text{NaCs}(\text{BF}_4)_2$ (NCBF). Она обладает более высокой растворимостью чем CsBF_4 , лучше перекристаллизуется в воде и образует сростки крупных таблитчатых кристаллов (рис.2).

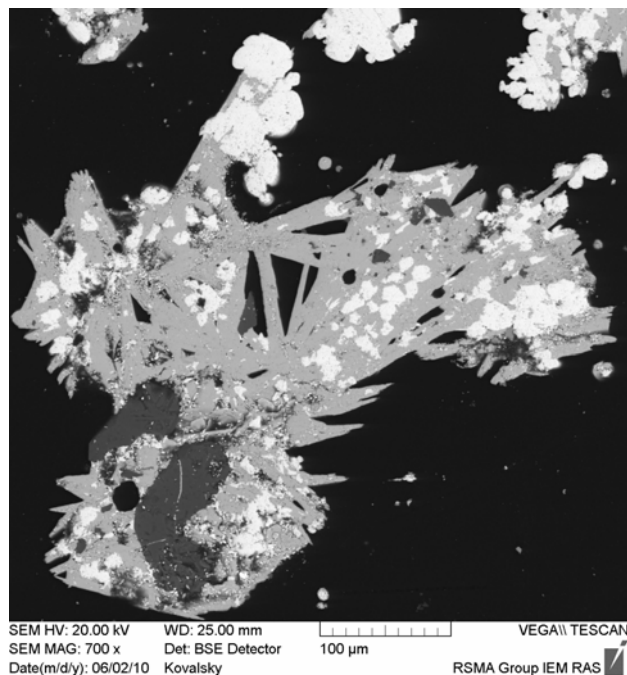


Рис.2 СЭМ-изображение полированного образца двухфазного осадка в обратно рассеянных электронах: белое – CsBF_4 , серое – $\text{NaCs}(\text{BF}_4)_2$

Для определения параметров ячейки $\text{NaCs}(\text{BF}_4)_2$ была снята порошковая рентгенограмма однофазного образца с внутренним стандартом (спектрально чистый Si, $a = 5.4305 \text{ \AA}$). Съемка проводилась при 25°C на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с монохроматором и пространственно чувствительным детектором с использованием $\text{CuK}\alpha_1$ излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) с шагом $0.010^\circ 2\theta$. Для индирования отражений, определения сингонии и расчета параметров ячейки использовали комплект программ CRYSFIRE 2004 (программа для индирования отражений THEOR90), для подбора пространственной группы и уточнения параметров - программу SHEKCELL. Для этой процедуры были задействованы все 37 экспериментальных отражений в диапазоне $13\text{--}71^\circ 2\theta$, угловое положение которых было скорректировано поправкой, вычисленной по трем отражениям для Si, попадающим в этот интервал. Решение с хорошей погрешностью для параметров элементарной ячейки было найдено для ромбоэдрических пространственных групп без систематических погасаний: $a = 5.4575(1) \text{ \AA}$, $c = 20.1508(5) \text{ \AA}$, $V = 519.77 \text{ \AA}^3$. Установлено, что двойная соль $\text{NaCs}(\text{BF}_4)_2$ имеет более высокую симметрию по сравнению с однокомпонентными солями (NaBF_4 – орторомбическая, пр. гр. Cmcm ; CsBF_4 – орторомбическая, пр. гр. Pnma). В то же время, отношение объема элементарной ячейки к числу формульных единиц $V/(n \cdot Z) = 86.63 \text{ \AA}^3$ имеет для нее промежуточное значение по отношению к значениям этого параметра для крайних членов (72.69 \AA^3 и 108.73 \AA^3 соответственно).

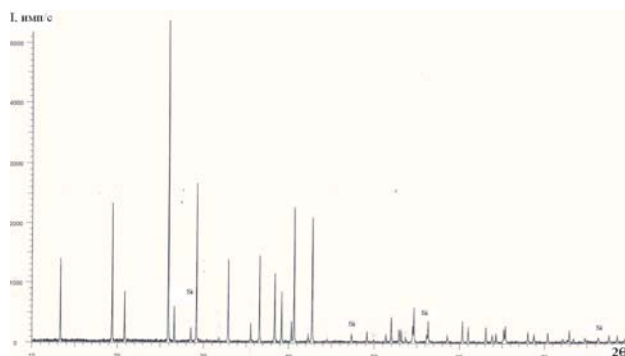


Рис. 3. Дифрактограмма $\text{NaCs}(\text{BF}_4)_2$. $\text{CuK}\alpha_1$ излучение ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Si – спектрально чистый кремний, $a = 5.4305 \text{ \AA}$

Составы растворов как исходных, так и после осаждения тетрафторборатов цезия анализировали на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500se (табл.1). Из всего множества находящихся в стартовых растворах катионов после осаждения цезия тетрафторборатами в растворах стабильно уменьшалось содержание калия, редкоземельных элементов (TR) и тория (последнего - только для кислых растворов). На рис.4 представлены степени извлечения этих элементов из растворов:

$$S_i = (C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}) / C_{\text{нач}} \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{кон}}$ – начальная и конечная концентрации i -ого компонента в растворе с учетом разбавления. Видно, что во многих случаях извлечение цезий-редкоземельно-ториевой фракции близко к 100%. В то же время из щелочных растворов цезий может извлекаться весьма селективно тетрафторборатом аммония. Калий, по всей видимости, осаждается также в виде тетрафторбората, имеющего низкую растворимость в воде, редкоземельные элементы осаждаются предположительно в форме фторидов, форма осаждения тория не ясна. В то же время щелочноземельные элементы, переходные металлы и уран остаются в растворе.

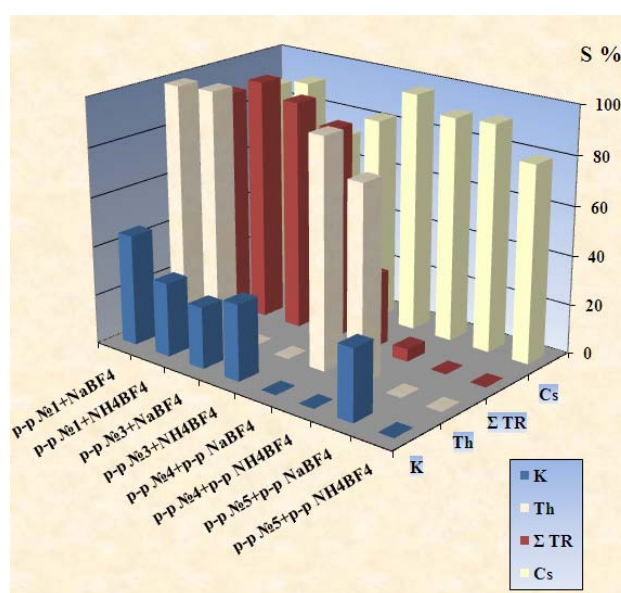


Рис.4. Степени осаждения K, Th, Σ TR и Cs тетрафторборатами натрия и аммония из растворов различного состава

При осаждении из растворов опасных техногенных элементов тетрафторборатами степень осаждения Cs, Th, TR может быть близка к 100%. Это может быть основой для создания нового технологического метода выделения указанной группы элементов или избирательно цезия из высокоактивных отходов переработки ОЯТ, а также их извлечения из соответствующих руд.

МАРТЫНОВ И ДР.: ОСАЖДЕНИЕ ЦЕЗИЯ

Таблица 1. Содержание элементов и pH модельных растворов до и после осаждения цезия тетрафторборатами натрия и аммония и фазовый состав осадков: CBF – CsBF₄, NCBF – NaCs(BF₄)₂

| № оп | р-р №1 | 4 | 7 | р-р №3 | 6 | 8 | р-р №4 | 23 | 24 | р-р №5 | 26 | 27 |
|--------------------------|----------------------------------|--|----------------------|----------------------------------|--|----------------------|--------------------------------------|--|----------------------|--------------------------------------|--|----------------------|
| Реагенты | р-р №1 + NaBF ₄ | р-р №1 + NH ₄ BF ₄ | | р-р №3 + NaBF ₄ | р-р №3 + NH ₄ BF ₄ | | р-р №4 + p-p NaBF ₄ | р-р №4 + p-p NH ₄ BF ₄ | | р-р №5 + p-p NaBF ₄ | р-р №5 + p-p NH ₄ BF ₄ | |
| Концентрация в р-ре, г/л | | | | | | | | | | | | |
| Na | 0.31 | 54 | 0.95 | 220 | 270 | 170 | 1.7 | 35 | 0.5 | 99 | 83 | 47 |
| Mg | 0.22 | 0.23 | 0.25 | 0.11 | 0.0038 | 0.0041 | 0.13 | 0.086 | 0.086 | 0.0018 | 0.0079 | 0,0025 |
| K | 0.2 | 0.11 | 0.14 | 0.16 | 0.12 | 0.11 | 0.088 | 0.002 | ? | 0.038 | 0.018 | 0,026 |
| Cr | 0.69 | 0.73 | 0.78 | 0.0084 | 0.0076 | 0.014 | 0.21 | 0.13 | 0.13 | 8.5·10 ⁻⁴ | 0.0016 | 0,0021 |
| Fe | 0.5 | 0.52 | 0.56 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.067 | 0.061 | 0.058 | 0.004 | 0.011 | 0,015 |
| Ni | 0.56 | 0.56 | 0.63 | 0.022 | 0.037 | 0.044 | 0.064 | 0.04 | 0.043 | 4.5·10 ⁻⁴ | 0.0015 | 9,2·10 ⁻⁴ |
| Cu | 0.56 | 0.56 | 0.65 | 0.031 | 0.12 | 0.16 | 0.18 | 0.13 | 0.11 | 0.024 | 0.019 | 0,018 |
| Sr | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4.7 | 2.9 | 2.9 | 0.039 | 0.077 | 3,3·10 ⁻⁴ |
| Zr | 0.061 | 0.11 | 0.12 | 0.01 | 0.024 | 0.07 | 0.13 | 0.11 | 0.12 | 0.0057 | 0.034 | 0,0086 |
| Nb | 1.4·10 ⁻⁴ | 4.8·10 ⁻⁴ | 3.1·10 ⁻⁴ | 1.7·10 ⁻⁵ | 2.3·10 ⁻⁵ | 5·10 ⁻⁵ | 6.5·10 ⁻⁴ | 0.0017 | 0.0019 | 8.2·10 ⁻⁴ | 0.0016 | 0,0035 |
| Ag | 5.4·10 ⁻⁴ | 4·10 ⁻⁴ | 7.2·10 ⁻⁴ | 3.4·10 ⁻⁵ | 8.6·10 ⁻⁵ | 3.6·10 ⁻⁴ | 4.5·10 ⁻⁴ | 4.8·10 ⁻⁴ | 4.4·10 ⁻⁴ | 0.0021 | 0.0073 | 0,006 |
| Cd | 1 | 0.98 | 1.2 | 0.0094 | 0.0077 | 0.022 | 0.12 | 0.07 | 0.07 | 1.5·10 ⁻⁴ | 1.5·10 ⁻⁴ | 0 |
| Cs | 130 | 16 | 11 | 98 | 26 | 17 | 22 | 0.37 | 1.3 | 29 | 1.6 | 3,8 |
| Σ TR | 0.34 | 0.035 | 0.0056 | 4.5·10 ⁻⁴ | 3.3·10 ⁻⁵ | 6.3·10 ⁻⁵ | 0.14 | 0.067 | 0.091 | 1.4·10 ⁻⁴ | 7.2·10 ⁻⁴ | 2,2·10 ⁻⁴ |
| Hf | 0.64 | 1 | 1.1 | 0.093 | 0.22 | 0.67 | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.007 | 0.3 | 0,064 |
| Pb | 0.45 | 1 | 0.45 | 0.049 | 0.16 | 0.19 | 0.0037 | 0.11 | 0.11 | 7.6·10 ⁻⁴ | 0.0038 | 0,0042 |
| Th | 0.57 | 0.0035 | 6.5·10 ⁻⁴ | 0.046 | 0.068 | 0.19 | 0.02 | 8.8·10 ⁻⁴ | 0.0028 | 3.8·10 ⁻⁴ | 0.0076 | 0,0029 |
| U | 0.61 | 0.57 | 0.66 | 0.18 | 0.35 | 0.39 | 0.1 | 0.24 | 0.12 | 0.074 | 0.047 | 0,046 |
| pH | 1.94 | 2 | 2.81 | 10.8 | 8.78 | 8.5 | 1.29 | 2.33 | 2.24 | 11.99 | 7.51 | 7,9 |
| Твердые продукты | | CBF + NCBF | CBF | | CBF | CBF | | CBF + NCBF | CBF | | NCBF | CBF |