

УДК 542.61

Д.В. Тимофеева, Сан Тун, А.В. Бояринцев, С.И. Степанов, А.М. Чекмарев

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ Sm_2O_3 В КАРБОНАТНО-ПЕРОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ

Исследована растворимость Sm_2O_3 в растворах Na_2CO_3 в присутствии и в отсутствие H_2O_2 . Показано, что с ростом концентрации Na_2CO_3 и температуры растворимость Sm_2O_3 увеличивается. В присутствии H_2O_2 растворимость Sm_2O_3 в водном растворе Na_2CO_3 существенно снижается из-за образования нерастворимого пероксокарбоната самария - $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2$.

Solubility of Sm_2O_3 in Na_2CO_3 solutions in the presence and in the absence of H_2O_2 is investigated. It is shown that with increasing concentration of Na_2CO_3 and temperature increases the solubility of Sm_2O_3 . In the presence of H_2O_2 solubility of Sm_2O_3 in aqueous Na_2CO_3 solution is substantially reduced due to the formation of insoluble peroxocarbonates samarium - $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2$.

В работе [1] сформулирована концепция нового водно-химического метода переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в карбонатных средах – «КАРБ-ЭКС – процесса», согласно которой уран из топливной композиции на стадии окислительного выщелачивания переводят в карбонатный раствор. Важным вопросом такого подхода является поведение продуктов деления (ПД), накапливающихся в ОЯТ.

Для повышения селективности отделения урана от ПД на стадии окислительного выщелачивания ОЯТ в КАРБЭКС-процессе, необходимо создать условия, чтобы основная масса ПД оставалась в нерастворимом остатке. Знание условия для образования нерастворимых карбонатов и пероксокарбонатов ПД позволит уже на стадии перевода топливной композиции отделять уран от некоторых ПД.

Исследования по растворимости имитаторов радиогенных ПД ОЯТ в карбонатных растворах [2] показали, что среди хорошо растворимых примесей выделяются цезий и молибден(VI), которые переходят в карбонатные растворы в виде карбоната цезия и молибдата натрия, соответственно, невысокую растворимость проявляют оксиды РЗЭ (Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Gd_2O_3), не растворимы диоксид циркония, церия и оксид стронция.

При растворении оксидов РЗЭ в карбонатах щелочных металлов, образуются малорастворимые карбонаты, которые склонны образовывать комплексные карбонаты, растворимость которых возрастает во много раз [3]. В слабокислых средах карбонаты РЗЭ переходят в растворимые бикарбонаты. В работе [4] показано, что при добавлении в карбонатные растворы РЗЭ пероксида водорода, образуются нерастворимые пероксокарбонатные соединения, в частности для самария состава: $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5].

В настоящее время растворимость карбонатных и пероксокарбонатных соединений самария практически не изучена, в связи с этим целью настоящей работы явилось исследование растворимости оксида самария в растворе карбоната натрия в присутствии и в отсутствие пероксида водорода.

В работе использовали оксид самария, полученный прокаливанием кристаллической соли $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч.» при температуре 850°C в течение 2 часов. Состав конечного продукта был подтвержден методом рентгенофазового анализа (РФА), рентгенограмма полностью соответствовала карте № 43-1030 кристаллографической базы JCPDS. Водные растворы карбоната натрия готовили растворением точной навески Na_2CO_3 , квалификации «х.ч.», в дистиллированной воде. В качестве окислителя использовали 35%-водный раствор H_2O_2 , квалификации «х.ч.», аликвоту которого вводили либо в начале процесса растворения, либо через определенные промежутки времени. Растворение оксида самария проводили в проточной ячейке при перемешивании пропеллерной мешалкой в термостатированных условиях. Температуру процесса поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Определение концентрации самария в растворах проводили спектрофотометрическим методом с арсеназо I. Концентрацию самария рассчитывали по уравнению калибровочной кривой: $C_{Sm} = 0,0084 \cdot D_i$, величина коэффициента корреляции $R = 0,998$.

Состояние ионов самария в растворе Na_2CO_3 зависит от концентрации Na_2CO_3 , соотношения $CO_3^{2-}:Sm$, величины pH, температуры и др. факторов и характеризуется образованием комплексов состава $[Sm(CO_3)_n]^{(3-2)n}$ преимущественно анионного типа. Их устойчивость и особенности поведения в карбонатных растворах щелочного металла будут определять растворимость Sm_2O_3 .

Для определения времени растворения Sm_2O_3 в карбонатных растворах, были получены кинетические данные, (табл. 1), которые показывают, что уже после 2 мин. проведения растворения в системе устанавливается равновесие. Максимально достигаемая концентрация самария в карбонатном растворе за 3 минуты составила 0,076 г/л, что соответствовало степени извлечения 0,5 %.

Табл. 1. Кинетика растворения Sm_2O_3 в 1,0 М растворе Na_2CO_3 при 25°C, Т:Ж=1:50

τ , мин	1	2	3	5	7	10
C_{Sm} , г/л	0,017	0,076	0,076	0,63	0,063	0,063

При взаимодействии оксида самария с растворами карбонатов щелочных металлов или аммония происходит образование малорастворимого карбоната $Sm_2(CO_3)_3$, полное осаждение которого происходит при мольном отношении $CO_3^{2-}:Sm = 1,5$ [3]. При осаждении карбонатов РЗЭ стараются избежать протекание процессов их гидролиза. Следует отметить, что с ростом температуры скорость гидролиза карбонатов РЗЭ существенно возрастает. Для подавления процессов гидролиза, осуществляют насыщение раствора CO_2 или понижением температуры карбонатного раствора РЗЭ. При этом отмечается увеличение растворимости карбонатных соединений РЗЭ.

Исследование растворимости оксида самария в растворе Na_2CO_3 показали, что с увеличением концентрации карбоната натрия в растворе, возрастает растворимость оксида самария, при этом максимально достигаемая концентрация самария в карбонатном растворе составила 1,1 г/л, что соответствует степени извлечения – 6,7%.

Зависимость, (рис. 1) характеризуется тремя участками, начальный участок в области концентрации карбоната натрия от 0 до 0,3 М характеризуется низкими величинами растворимости оксида самария и по-видимому соответствует образованию в растворе малорастворимого карбоната самария, второй участок кривой в области концентрации карбоната натрия от 0,3 до 1,3 М связан с ростом растворимости оксида самария, вызванного образованием более растворимых комплексных карбонатов самария.

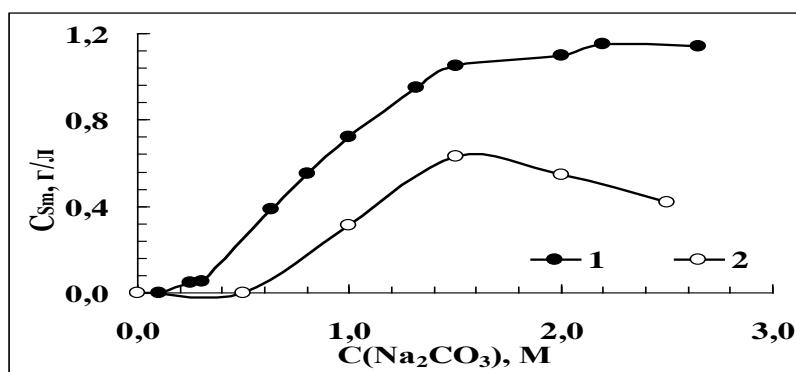


Рис. 1. Растворимость Sm_2O_3 в растворах Na_2CO_3 при 25°C, Т:Ж=1:50, $\tau_k = 30$ мин. 1 – в отсутствие H_2O_2 ; 2 – в присутствии 0,5 М H_2O_2

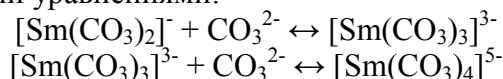
В области высоких концентрации карбоната натрия, самария в растворе полностью находится в виде комплексных карбонатов, чему по-видимому и отвечает третий участок кривой.

Табл. 2. Растворимость Sm₂O₃ в растворах Na₂CO₃ при 25°C, Т:Ж=1:50 τ_к = 30 мин.

C(Na ₂ CO ₃), М	0,10	0,25	0,30	0,63	0,80	1,00	1,32	1,50
C _{Sm} , г/л	0,00	0,05	0,06	0,39	0,55	0,72	0,95	1,05
C(Na ₂ CO ₃), М	2,00	2,20	2,5	-	-	-	-	-
C _{Sm} , г/л	1,10	1,15	1,14	-	-	-	-	-

Следует отметить, что карбонатные соединения самария заметно растворимы в растворах карбонатов щелочных металлов и аммония за счет образования анионных комплексов различного состава и устойчивости. В растворах Na₂CO₃ и NaHCO₃ существуют комплексные анионы состава: [Sm(CO₃)₂]⁻, [Sm(CO₃)₃]³⁻ и [Sm(CO₃)₄]⁵⁻. В области низких концентрации Na₂CO₃ ≤ 0,4 М в растворе образуется комплекс состава [Sm(CO₃)₂]⁻, при 2,0 М Na₂CO₃ существует комплекс типа [Sm(CO₃)₃]³⁻, в концентрированных растворах Na₂CO₃ преобладает - [Sm(CO₃)₄]⁵⁻. Растворимость комплексных карбонатов самария зависит от природы катиона в составе карбоната, наиболее растворимы комплексные карбонаты с катионом натрия и аммония [3].

Процесс образования комплексных карбонатов самария может быть выражен следующими химическими уравнениями:



При исследовании зависимости растворимости оксида самария от температуры, было установлено, что с ростом температуры, происходит увеличение растворимости Sm₂O₃ в растворе Na₂CO₃, (табл. 3), что полностью согласуется с литературными данными [3]. Максимально достигаемая концентрация самария в карбонатном растворе при 70°C составила 1,0 г/л.

Табл. 3. Растворимость Sm₂O₃ в 1,0 М растворе Na₂CO₃, в зависимости от температуры, Т:Ж=1:50, τ_к = 30 мин

t, °C	25	35	50	60	70
C _{Sm} , г/л	0,88	0,90	0,93	0,95	1,00

Поскольку форма нахождения самария в карбонатном растворе зависит от величины рН карбонатного раствора, было исследовано влияние рН на процесс растворения оксида самария в карбонатно-щелочном растворе. Известно, что основные карбонаты самария образуются в процессе гидролиза средних карбонатов. В щелочных и карбонатных растворах, в области высоких значений рН, происходит образование нерастворимого основного карбоната самария, отвечающего общей формуле Sm(OH)CO₃, выпадающего в виде аморфного осадка.

Величина растворимости основных карбонатов самария лежит в интервале 10⁵ ÷ 10⁻⁶ г/л. С ростом величины рН карбонатного раствора увеличивается основность карбонатов самария. Нейтральный карбонат Sm₂(CO₃)₃, образуется при добавлении в раствор NaHCO₃, либо при насыщении щелочного раствора самария углекислым газом [3]. Содержание основного карбоната также увеличивается с ростом температуры.

В области высоких значений рН карбонатно-щелочного раствора, оксид самария не растворим, что объясняется образованием нерастворимого основного карбоната самария - Sm(OH)CO₃. При понижении величины рН карбонатно-щелочного раствора с 14,0 до 10,6 добавлением в раствор NaHCO₃ происходит увеличение растворимости Sm₂O₃, что объясняется образованием более растворимого карбоната самария - Sm₂(CO₃)₃. Величина концентрации самария в карбонатно-щелочном растворе при рН=10,6 равнялась 0,34 г/л, а при величине рН=14 практически была равна 0.

Табл. 4. Растворимость Sm_2O_3 в зависимости от pH раствора. Условия: $t = 25^\circ\text{C}$, $T:Ж=1:50$, $\tau_k = 30$ мин

$C(\text{NaHCO}_3)$, М	0,03	0,18	0,45	0,72	0,81	0,88
$C(\text{NaOH})$, М	1,67	1,36	0,85	0,34	0,17	0,03
pH _{р-ра}	14,0	14,0	13,8	12,9	12,2	10,6
C_{Sm} , г/л	0,00	0,05	0,07	0,13	0,33	0,34

Согласно концепции КАРБЭКС-процесса растворение топливной композиции проводят в карбонатно-пероксидном растворе. В ОЯТ самарий находится в виде оксида. Для знания поведения самария в карбонатно-пероксидном растворе при растворении ОЯТ, на следующем этапе проводили исследование растворимости оксида самария в водном растворе карбоната натрия в присутствии пероксида водорода.

Известно, что при добавлении в карбонатно-щелочные растворы пероксида водорода, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy и Ho количественно осаждаются в виде нерастворимых пероксокарбонатов. Пероксокарбонат Eг количественно выпадает в осадок только через 24 часа, Y не образует осадка пероксокарбоната [4].

Так при добавлении в карбонатный раствор пероксида водорода в процессе растворения Sm_2O_3 , достигаемые концентрации самария ниже по сравнению с чисто карбонатными растворами. Зависимость концентрации самария в карбонатно-пероксидном растворе от концентрации карбоната натрия, (рис. 1) характеризуется максимумом в области концентрации карбоната натрия 1,2÷1,3 М. В области концентрации карбоната натрия от 1,3 до 2,2 М происходит быстрое снижение концентрации самария в карбонатно-пероксидном растворе. Такое поведение можно объяснить образованием мало-растворимых пероксокарбонатных соединений самария выпадающих в виде вторичных осадков, в результате чего концентрация самария в карбонатно-пероксидном растворе существенно уменьшается. Следует также отметить, что в области концентрации Na_2CO_3 0÷0,5 М в карбонатно-пероксидном растворе, растворимость Sm_2O_3 близка к 0.

Табл. 5. Растворимости Sm_2O_3 в растворах Na_2CO_3 в присутствии H_2O_2 при 25°C , $T:Ж=1:50$, $\tau_k = 30$ мин

$C(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, М	0,50	1,00	1,50	2,00	2,5
C_{Sm} , г/л	0,00	0,31	0,63	0,55	0,42

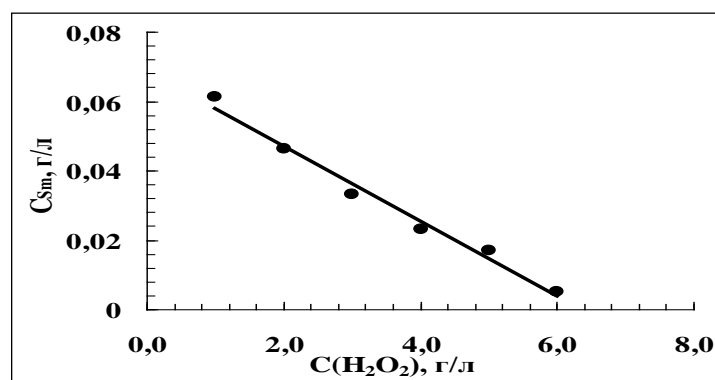


Рис. 2. Зависимость растворимости Sm_2O_3 в растворах Na_2CO_3 от концентрации H_2O_2 в растворе при 25°C , $T:Ж=1:50$, $\tau_k = 30$ мин

С ростом концентрации пероксида водорода в растворе карбоната натрия растворимость Sm_2O_3 существенно снижается. При содержании пероксида водорода в карбонатно-пероксидном растворе равным 5,0 М, величина концентрации самария равна 0,005 г/л.

Табл. 6. Зависимость растворимости Sm_2O_3 в растворах Na_2CO_3 от концентрации H_2O_2 в растворе при 25°C , $T:Ж=1:50$, $\tau_k = 30$ мин

$C(\text{H}_2\text{O}_2)$, М	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
C_{Sm} , г/л	0,061	0,046	0,033	0,023	0,017	0,005

Таким образом при исследовании растворимости оксида самария в карбонатных растворах установлено, что с увеличением концентрации карбоната натрия и температуры происходит к увеличению растворимости Sm_2O_3 , при этом максимально достигаемая концентрация самария в карбонатном растворе составила 1,1 г/л. Увеличение растворимости оксида самария с ростом концентрации карбоната натрия связано с образованием более растворимых комплексных карбонатных анионных комплексов самария. Кроме того установлено, что увеличение pH карбонатно-щелочного раствора приводит к снижению растворимости Sm_2O_3 , вызванное образованием основных нерастворимых карбонатов самария. В присутствии пероксида водорода происходит существенное снижение растворимости оксида самария в карбонатном растворе в следствие образования нерастворимых комплексных пероксокарбонатов.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в условиях окислительного выщелачивания урана из ОЯТ в КАРБЭКС-процессе, возможно достигать селективного отделения урана от самария и др. РЗМ, которые будут оставаться в виде карбонатов и пероксокарбонатов в нерастворимом остатке.

Библиографический список

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // Доклады Академии наук. -2008. -Т. 423. -№1. -С. 69-71.
2. Степанов С.И., Бояринцев А.В., Чекмарев А.М. Физико-химические основы КАРБЭКС-процесса // Доклады Академии наук. -2009. -Т. 427. -№6. -С. 793-797.
3. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. -М.: Наука, -1966, -с.328.
4. Mari E. de Vasconcellos, S.M.R. da Rocha, W.R. Pedreira, Carlos A. da S. Queiroz, Alcídio Abrão. Solubility behavior of rare earths with ammonium carbonate and ammonium carbonate plus ammonium hydroxide: Precipitation of their peroxycarbonates // Journal of Alloys and Compounds., -2008. -V. 451. -P. 426–428.
5. Carlos A. da S. Queiroz, Mari E. de Vasconcellos, Soraya M.R. da Rocha, José A. Seneda, Walter R. Pedreira, Jivaldo do R. Matos, Alcídio Abrão Synthesis and thermoanalytical characterization of samarium peroxocarbonate // Journal of Alloys and Compounds. -2004. -V. 374. -P. 401–404.

УДК 542.61

К.А. Бибилова, А.В. Бояринцев, С.И. Степанов

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ СИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ ММС

Изучен процесс выщелачивания кремния из отходов мокрой магнитной сепарации растворами гидроксида натрия при различных условиях.

The process leaching of silicon from waste of wet magnetic separation by sodium hydroxide solutions under various conditions is studied.

Переработка отходов мокрого магнитного обогащения (сепарации), в дальнейшем ММС, является важной задачей, связанной с устранением огромных запасов техногенных отходов, накопленных при переработке железо-ванадиевых руд с извлечением из этого отхода недоизвлеченных ценных компонентов, таких как скандий, титан,